I. Über die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen.

II. Über die Spaltung von nativem Rübeneiweifs mit verdünnter Schwefelsäure.

Von

Dr. Harry Waldemar Bresler.

I. Über die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen.

II. Über die Spaltung von nativem Rübeneiweifs mit verdünnter Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Harry Waldemar Bresler

aus Neumarkt (Schlesien).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1905

Von der vorliegenden Arbeit wurde der erste Teil im chemischen Laboratorium des Herrn Dr. F. Mai, Privatdozenten der Universität Bern, ausgeführt. Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle Herrn Dr. F. Mai für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und den bewährten Rat, den er mir bei der Ausführung derselben in reichlichem Maße zu teil werden ließ, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Der zweite Teil der Arbeit wurde im Laboratorium der Delft'schen Gist-en-Spiritusfabrik zu Delft ausgeführt.

I. TEIL.

Über die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0022

EINLEITUNG.

Läßt man Diazohydrate auf in überschüssiger Alkalilauge gelöste Oxime einwirken, so entstehen Verbindungen, die Diazoxime genannt worden sind.

Mai [1] entdeckte diese Reaktion, als er zu einer alkalischen Lösung von Benzaldoxim Diazobenzolchloridlösung zusetzte ; der dabei ausfallende Körper wurde abfiltriert, auf Tontellern getrocknet und mit Äther übergossen, wobei gefärbte Nebenprodukte in Lösung gingen. Es resultierte eine farblose Substanz, welche, mit viel Äther in Lösung gebracht, beim Verdunsten desselben ein krystallinisches Produkt lieferte.

Mai nahm zuerst an, daß die Reaktion im Sinne folgender Zeichen unter Austritt eines Moleküles Wasser verläuft :

$$C_6H_5 - N = N - Cl + C_6H_5 - CH = N - ONa =$$

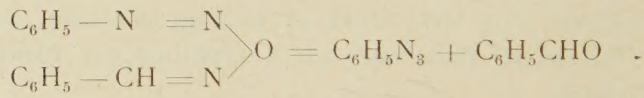
$$\begin{matrix} C_6H_5 - N & = N \\ & \diagdown \\ & \quad O \\ & \diagup \\ C_6H_5 - CH & = N \end{matrix} + NaCl \quad .$$

[1] B. XXIV, 3418.

Einen Körper von dieser Zusammensetzung könnte man auffassen als ein Derivat der hypothetischen Verbindung

einer dem Methyläther entsprechenden Stickstoffverbindung, in welcher die Wasserstoffatome der einen Aminogruppe durch den Benzylidenrest, die der anderen durch den zweiwertigen Anilin(Nitrosobenzol)-rest ersetzt sind.

Für die Annahme einer Sauerstoffbrücke zwischen den beiden stickstoffhaltigen Resten spricht die leichte Zersetzung der Diazoxime durch Säuren, die beim bloßen Stehen in der Kälte eintritt. Dabei entstehen Benzaldehyd und Diazobenzolimid, deren Bildungsweise im Sinne folgender Zeichen eine Erklärung findet :



Mai [1] prüfte nun die Stammsubstanz der Oxime, das Hydroxylamin selbst, auf ihre Reaktionsfähigkeit Diazoverbindungen gegenüber und stellte fest, daß in alkalischer Lösung die Reaktion anders verläuft als in den Versuchen von E. Fischer [2], welcher bei

[1] B. XXV, 372.
[2] Annalen der Chem. **190**, 62.

Verwendung einer sauren Lösung und nachherigem Sodazusatz fast quantitativ Diazobenzolimid erhielt:

$$C_6H_5 - N_2 - OH + H_2N - OH = C_6H_5N_3 + 2\,H_2O\ .$$

Mai diazotierte p-Toluidin und erhielt mit stark alkalischer Hydroxylaminlösung ein festes Produkt, dem er mit verdünnten Säuren p-Toluidin entziehen konnte, während p-Diazotoluolimid als Öl in geringen Mengen zurückblieb. Die Ausbeute an Amin betrug 60 %. Er erklärte diesen Vorgang durch die Annahme, Hydroxylamin reagiere wie das Oxim in obigem Sinne. Der zunächst entstehende Körper sei jedoch sehr unbeständig und zersetze sich sofort, da alle Versuche, ihn zu fassen, fehlschlugen.

Die Zersetzung ginge dann nach folgender Gleichung vor sich:

$$\text{I.}\quad CH_3.C_6H_4.N \quad N \quad OH + H_2N \quad OH \rightarrow$$

$$CH_3.C_6H_4.N - N \atop H_2N \diagup O\ .$$

$$\text{II.}\quad CH_3.C_6H_4.N \quad N \atop H_2N \quad O$$

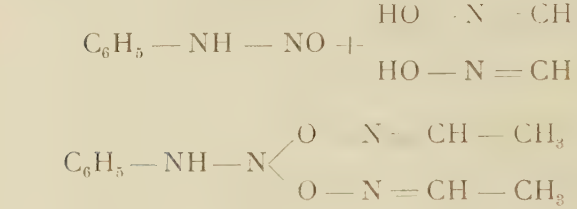
$$\swarrow \qquad\qquad \searrow$$

$$a)\ CH_3.C_6H_4.N_3 + H_2O \qquad b)\ CH_3.C_6H_4.NH_2 + N_2O\ .$$

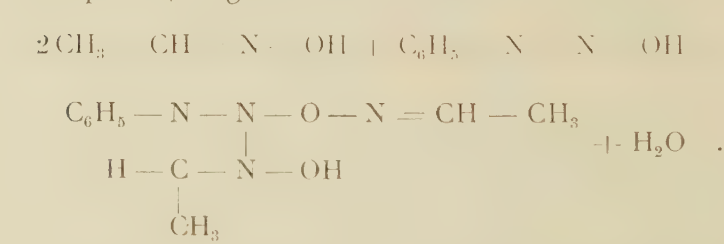
Das bei der Zersetzung entstehende Gas ließ sich als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul identifizieren.

Die weiteren Untersuchungen [1] über die Einwirkung von Diazohydraten auf Oxime ergaben jedoch, daß nicht ein Molekül Oxim, sondern zwei Moleküle desselben mit einem Moleküle Diazohydrat in Reaktion treten, wobei ein Molekül Wasser austritt.

Unter Zugrundelegung der Nitrosaminformel dachte sich Mai damals den Vorgang als entsprechend der Gleichung:



Er ließ jedoch die Möglichkeit einer ringförmigen Anlagerung des zweiten Moleküls Oxim ebenfalls offen, in der Annahme, daß unter Lösung der doppelten Bindungen zwischen N=N und C=N ein Körper von folgender Formel entstehen könnte:

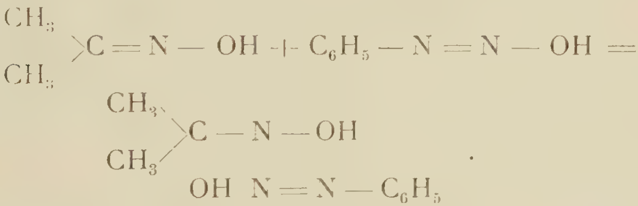


Bamberger [2] machte auf die Ähnlichkeit einiger Vertreter der Mai'schen Körperklasse mit den von

[1] B. XXV, 1685.
[2] B. XXXII, 1546.

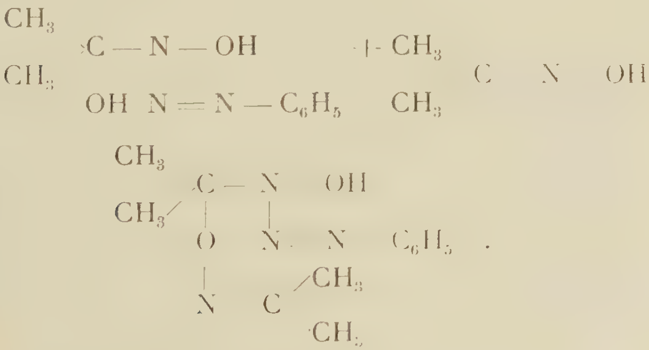
ihm entdeckten Azohydroxyamiden aufmerksam, welche bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf β-substituierte Hydroxylamine entstehen [1]. Es werden nämlich die Diazoxime ganz ähnlich wie die Azohydroxyamide durch Eisenchlorid in sehr intensiver und charakteristischer Weise gefärbt. Nach Bamberger ist diese offenbar auf Salzbildung beruhende Färbung mit der ersten Mai'schen Formel kaum, mit der zweiten allenfalls vereinbar. Er hält es für wahrscheinlicher, daß sich Oxim und Diazohydrat zunächst im Sinne folgender Zeichen vereinigen:

I.



An diesen primär entstandenen Körper lagere sich nun das zweite Molekül Oxim unter Austritt von Wasser in folgender Weise an:

II.



[1] B. XXIX, 103 : XXX, 2283.

In dieser Formel ist ebenso wie in der der Azohydroxyamide die Atomgruppe $Ar.N_2.N—OH$ vorhanden, welche nach Bamberger erfahrungsgemäß die Trägerin von Eisenreaktionen ist. Auch wäre darin die des öfteren, z. B. in gewissen von Harries[1] beschriebenen Phoronderivaten, angetroffene Atomgruppierung N—O—C vorhanden.

C

Da sich die Diazoxime im allgemeinen schon durch verdünnte Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, verblassen auch infolge der zerlegenden Wirkung der Wasserstoffionen die durch Ferrisalze hervorgerufenen Färbungen rasch, besonders bei Gegenwart von Wasser, welches die Hydrolyse des Eisenchlorids begünstigt und die Zahl der Wasserstoffionen vermehrt.

Die Vermutung, daß zur Hervorrufung der Eisenreaktion eine derartige Atomgruppierung $Ar.N_2.N.OH$ erforderlich sei, erscheint auf den ersten Blick ganz annehmbar, erweist sich aber bei näherer Betrachtung als nicht zwingend, da ja die Hydroxylgruppe allein in anderer Bindung Trägerin von Eisenreaktionen ist. Dies ist der Fall in den aromatischen Oxysäuren, den Phenolen, dem Acetessigester, den Hydroxamsäuren und Amidoximen sowie anderen mehr.

Herr Dr. Mai veranlaßte mich, zu untersuchen, inwiefern sich die Reaktion zwischen Oximen und Diazohydraten erweitern und auf ähnlich konstituierte Körper, z. B.

[1] B. **30**, 230, 2726.

Isodiazohydrate,
Nitrosoverbindungen,
Isonitrosoverbindungen,
Amidoxime,
Hydroxamsäuren und
Nitrolsäuren,

übertragen läßt; außerdem sollte die Konstitution der Diazoxime durch Sammlung von weiterem Material festgelegt werden.

Konstitution der Diazoxime.

Friedemann und Mai [1] haben bei dem in Benzol leicht löslichen Kondensationsprodukt aus Äthylaldoxim und Diazotoluolhydrat sowohl durch Analyse als auch vermittelst Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefrierpunkterniedrigungsmethode im Beckmann'schen Apparat mit Sicherheit nachgewiesen, daß sich ein Molekül Diazohydrat mit zwei Molekülen Oxim unter Austritt eines Moleküls Wasser verbindet.

In welcher Weise die Verkettung zwischen den Komponenten stattfindet, läßt sich am besten dadurch feststellen, daß man die Diazoxime durch Einwirkung verschiedener Reagentien zersetzt und aus den erhaltenen Spaltungsprodukten Rückschlüsse auf die Konstitution zieht.

Die Zersetzung der Diazoxime wurde auf folgendem Wege erreicht:

[1] Friedemann, Dissertation. Heidelberg, 1898.

I. durch Erwärmen,
II. durch reduzierende Agentien,
III. durch Mineralsäuren,
a) durch verdünnte wäßrige Salzsäure,
b) durch ätherische Salzsäure unter vollkommenem Wasserausschluß.

I. Zersetzung der Diazoxime durch Erwärmen.

Friedemann und Mai fanden, daß beim Erhitzen des aus p-Diazotoluolhydrat und Acetoxim erhaltenen Diazoxims p-Toluidin, Acetoxim, Aceton und Stickoxydul als Hauptprodukte und Stickstoff sowie Diazotoluolimid als Nebenprodukte entstehen. Sie nahmen an, daß die Zersetzung unter Aufnahme eines Moleküls Wasser vor sich gehe; doch erklären sich die entstehenden Verbindungen nicht in eindeutiger Weise, so daß daraus keine sicheren Schlußfolgerungen gezogen werden können.

II. Einwirkung reduzierender Agentien.

Friedemann und Mai ließen auf dasselbe Diazoxim Natriumamalgam in der Kälte einwirken, da infolge der leichten Zersetzlichkeit alle sauren Reduktionsmittel ausgeschlossen waren.

Als Spaltungsprodukte wurden p-Toluidin, Hydroxylamin und Isopropylamin nachgewiesen, deren Entstehung durch folgende Bruttogleichung erklärt wird:

$$C_{13}H_{20}N_4O_2 + 12\,H = C_6H_4(CH_3)NH_2 + NH_2.OH + 2\,(CH_3)_2.CH.NH_2 + H_2O \quad .$$

Das entstehende Toluidin ist oft mit größeren oder geringeren Mengen p-Diazotoluolimid verunreinigt, dessen Bildung jedoch bei sorgfältiger Kühlung vollständig vermieden werden kann.

III. Zersetzung durch Mineralsäuren.

a) Durch verdünnte wässerige Salzsäure.

Im allgemeinen entstehen hierbei Aldehyd resp. Keton, das Oxim und das Diazoimid, z. B. für den obigen Körper p-Diazotoluolimid, Aceton und Acetoxim :

$$C_{13}H_{20}N_4O_2 = C_7H_7N_3 + C_3H_6O + C_3H_7NO \quad .$$

Bei der leichten Flüchtigkeit und Löslichkeit der beiden letzten Verbindungen bietet die quantitative Bestimmung derselben gewisse Schwierigkeiten, und es war deshalb erwünscht, zu diesem Zwecke einen Vertreter zu wählen, dessen Spaltung zu festen, schwer löslichen Verbindungen von verschiedenem chemischem Charakter führte. Kombiniert wurden deßhalb diazotiertes p-Nitranilin mit p-Dimethylaminobenzaldoxim ; dann waren als Spaltungsprodukte drei feste Körper, nämlich :

p-Nitrodiazobenzolimid,
p-Dimethylaminobenzaldoxim und
p-Dimethylaminobenzaldehyd

zu erwarten.

Der salzsauren Lösung konnte mittels Äther das p-Nitrodiazobenzolimid entzogen werden, während

sich die beiden letzteren leicht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkali trennen ließen.

7,0 g p-Dimethylaminobenzaldoxim wurden mit 3 g Natronhydrat in Wasser gelöst. 3 g Nitranilin wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben und unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung tropfenweise versetzt, bis nach 5-minutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch gebläut wurde. Bei Zugabe der Diazolösung zu der mit Eis gekühlten alkalischen Flüssigkeit entstand schon beim ersten Tropfen ein violett gefärbter Niederschlag, welcher sich bei weiterem Zusatz der Diazolösung zusammenballte und gut filtrierbar war. Beim Abfiltrieren entstand schon eine schwache Gasentwickelung; auf Ton gepreßt, wurde der Körper zwar trocken, zersetzte sich aber bald unter Gasentwickelung und Zurücklassen einer harzartigen Masse, so daß auf den Nachweis der Spaltungsprodukte und die Analyse desselben verzichtet werden mußte.

Als Ersatz hiefür wurde das p-Nitranilin durch Anilin substituiert, welche Kombination zu einem beständigen Diazoxim führt. Die Darstellung ist weiter unten genau beschrieben (S. 47).

5,0574 g dieses Diazoxims wurden mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei sofort der Geruch nach Diazobenzolimid auftrat; die erkaltete Lösung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, in einer gewogenen Glasschale verdunstet und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es blieben 1,4535 g gelblichbraunes Öl zurück, welches als Diazobenzolimid identifiziert wurde.

Analyse :

0,1842 g Substanz gaben
0,411 g CO_2 und
0,0696 g H_2O.

0,1484 g Substanz gaben
46,8 ccm N bei
738 mm BS und 17°.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_5N_3$:
60,79 % C	60,50 % C
4,19 % H	4,20 % H
35,51 % N	35,30 % N

Die vom Diazobenzolimid befreite Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, der dabei ausfallende Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen ; erhalten wurden 1,524 g Substanz, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 73° schmolzen und sich durch die Analyse sowie den Schmelzpunkt des Phenylhydrazinderivates als p-Dimethylaminobenzaldehyd auswiesen.

0,2000 g Substanz lieferten
0,5334 g CO_2 und
0,1364 g H_2O.

0,2000 g Substanz ergaben
17,2 ccm N bei
742 mm BS und 17°.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_{11}NO$:
72,72 % C	72,49 % C
7,57 % H	7,38 % H
9,74 % N	9,40 % N

Das Filtrat vom p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt, der ausgefallene Körper abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Erhalten wurden 1,920 g Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus 20 %igem Alkohol bei 148° schmolzen und sich als p-Dimethylaminobenzaldoxim auswiesen (vergl. S. 46).

0,2000 g Substanz gaben
0,4839 g CO_2 und
0,1319 g H_2O.

0,2000 g Substanz lieferten
30,8 ccm N bei
738 mm BS und 16°.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$:
65,98 % C	65,85 % C
7,28 % H	7,31 % H
17,43 % N	17,07 % N

Für das Diazoxim, welches sich durch Kondensation von zwei Molekülen Oxim mit einem Molekül Diazobenzolhydrat unter Austritt eines Moleküles Wasser bildet, berechnet sich auf 5,0574 g Substanz, bezw. auf 100 %:

$C_{24}H_{28}N_6O_2$. $C_6H_5N_2$ | $C_9H_{12}N_2O$ | $C_9H_{11}NO$.

Diazobenzolimid	= 1,3944 g	= 27,57 %
p-Dimethylaminobenzaldoxim .	1,9200 g	= 37,96 %
p-Dimethylaminobenzaldehyd .	1,7430 g	= 34,47 %
	5,0574 g	= 100,0 %

Gefunden :	1,4535 g	= 28,74 %
	1,9200 g	37,96 %
	1,5720 g	= 31,08 %
	4,9455 g	= 97,78 %

b) Durch ätherische Salzsäure unter Ausschluſs von Wasser.

Die Spaltung der Diazoxime durch gasförmige Salzsäure wurde bereits von Friedemann und Mai ausgeführt, jedoch wurde dieselbe in Anbetracht ihrer Wichtigkeit nochmals quantitativ durchgeführt.

Es treten dabei dieselben Zersetzungsprodukte wie bei der Spaltung mit wäßriger Salzsäure auf.

2,95 g des Kondensationsproduktes aus Acetoxim und p-Nitrodiazobenzolchlorid wurden mit gut gekühltem, wasser- und alkoholfreiem Äther, der mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, übergossen und in einer Kältemischung gut gekühlt. Die Flüssigkeit trübte sich zuerst, und nach Verlauf von mehreren Stunden schied sich ein krystallinischer Körper ab, wobei die darüber stehende Flüssigkeit klar wurde. Der Niederschlag wurde mit dem gleichen salzsäurehaltigem Äther erschöpft, getrocknet und gewogen ; erhalten wurden 1,1417 g Substanz, welche durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als salzsaures Acetoxim identifiziert wurden.

Der ätherischen Lösung wurde durch Schütteln mit Wasser das Aceton entzogen, die wäßrige Lösung alkalisch gemacht und mit einer Jodjodkaliumlösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt, dieser verjagt und das gebildete Jodoform als solches gewogen; erhalten wurden 3,8740 g Jodoform.

Die ätherische Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft, das zurückgebliebene Nitrodiazobenzolimid getrocknet und gewogen. Es wurden 1,5145 g Substanz erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 71° schmolzen.

Die Zersetzungsgleichung:

$$C_{12}H_{17}N_5O_4 = NO_2.C_6H_4.N_3 + (CH_3)_2C = N - OH + (CH_3)_2CO$$

für dieses Kondensationsprodukt ergiebt:

p – Nitrodiazobenzolimid	= 1,640 g =	55,59 %
Acetoxim	= 0,730 g =	24,75 %
Aceton	= 0,580 g =	19,66 %
	2,75 g =	100,00 %

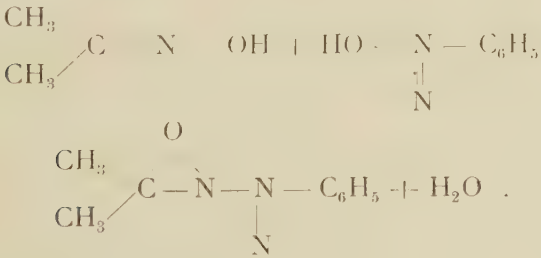
Gefunden:

p – Nitrodiazobenzolimid	= 1,5145 g =	51,34 %
Acetoxim aus dem salzsauren Salz	= 0,7618 g =	25,86 %
Aceton aus dem gefundenen Jodoform	= 0,5725 g =	19,40 %
	2,8488 g =	96,60 %

Betrachtet man die drei erhaltenen Spaltungsprodukte, Diazoimid, Oxim und Keton bez. Aldehyd, und die von Mai und Bamberger aufgestellten Formeln, so lassen sich die erhaltenen Zersetzungsprodukte nicht zwanglos und ohne Wanderung von O- und N-Atomen, welchen Vorgang man sonst doch nur als letztes Hilfsmittel der Erklärung heranzieht, deuten.

Die Azohydroxyamide sind nicht mit den Diazoximen zu vergleichen, denn während die ersteren beim Erwärmen mit Säuren unter Hydrolyse in die beiden Komponenten, Diazohydrat und β-Alkylhydroxylamin, aus denen sie unter Wasseraustritt entstehen, zerfallen, deutet in den Diazoximen die Entstehung von Diazoimid und Keton neben Oxim auf eine andere als die von Bamberger vorgeschlagenen Atomgruppierung hin.

Ich nehme an, daß sich Diazohydrat und das erste Molekül Oxim unter Wasseraustritt folgendermaßen kondensieren :



Aus Diazoniumchlorid entsteht mit Natronlauge nach Hantzsch [1] Diazoniumhydrat

[1] B. **31**, 343. 1643.

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|}}{N} - Cl + NaOH = C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|}}{N} - OH + NaCl,$$

welches aber relativ unbeständig ist; bei 0° enthält die aus Diazoniumsulfat und Barythydrat dargestellte Lösung nach einer Minute 96,1 %, nach zehn Minuten 90,8 % Diazoniumhydrat. In alkalischer Lösung lagert sich Diazoniumhydrat in Syndiazotat um:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - OH \\ \\ N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 - N \\ | \\ NaO - N \end{array},$$

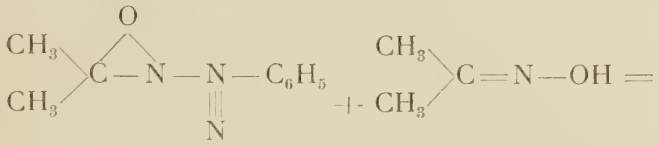
das jedoch in verdünnter Lösung eine Hydrolyse erfährt und dabei teilweise in Diazoniumhydrat zurückgeht (l. c. S. 1643) [1].

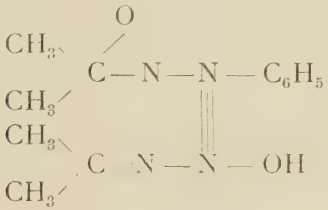
Im vorliegenden Falle wurde die Arbeitsweise den zur Beständigkeit des Diazoniumhydrates erforderlichen Bedingungen angepaßt und die Kupplung bei 0° vorgenommen; auch wurde die Alkalimenge derartig gewählt, daß nach Zusatz der Diazolösung zur Lösung des Oxims nur eine schwache alkalische Reaktion blieb. Es erfolgt die Reaktion zwischen Diazohydrat und Oxim momentan; die Annahme, daß Diazoniumhydrat und nicht Syndiazotat mit dem Oxim in Reaktion tritt, darf demnach wohl als zulässig gelten. Da nach Hantzsch [2] das zweite, dreiwertige Stickstoffatom des Diazoniums ein gewisses Additionsvermögen besitzt, kann man annehmen,

[1] Vergl. auch Hantzsch, Diazoverbindungen (Stuttgart, Enke, 1902) S. 48.

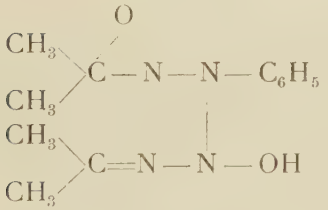
[2] B. **33**, 2521.

daß an den primär entstandenen Körper sich das zweite Molekül Oxim in einer der folgenden Weisen anlagert:

I. 



oder

II. 

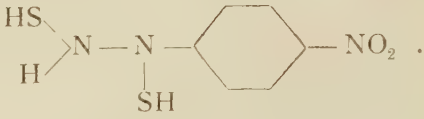
Dieser immerhin schwierig zu erklärende Vorgang der Anlagerung des zweiten Moleküles Oxim steht nun durchaus nicht vereinzelt da, sondern hat bereits verschiedene Analoga.

Hantzsch[1] beschreibt z. B. Additionsprodukte, die aus p-Nitrodiazoniumsalzen und zwei Molekülen Schwefelwasserstoff entstehen, wobei sich das Schwefelwasserstoffadditionsprodukt eines Diazosulfhydrates,

$$Ar.N_2.SH.H_2S \ ,$$

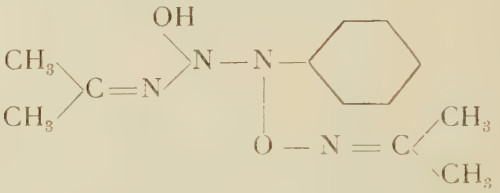
[1] B. **28,** 3249: **30,** 312; cf. Diazoverbindungen p. 57.

bildet, für welches Hantzsch folgende Formel aufstellt :



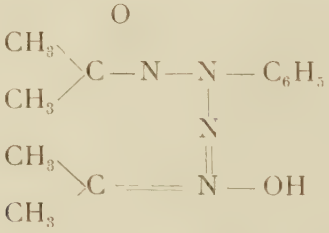
Auf den vorliegenden Fall übertragen, würde sich folgende Formel ergeben :

III.



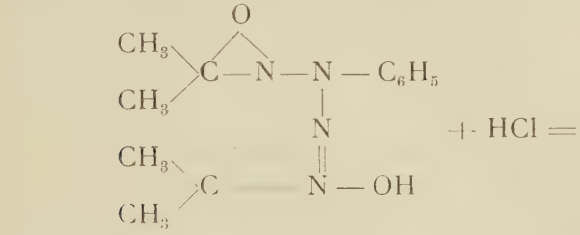
Es kann sich aber auch das zweite Molekül Oxim an den unter Wasseraustritt aus Diazohydrat und Oxim primär entstandenen Körper derart anlagern, daß ein Körper von folgender Konstitution zu stande kommt :

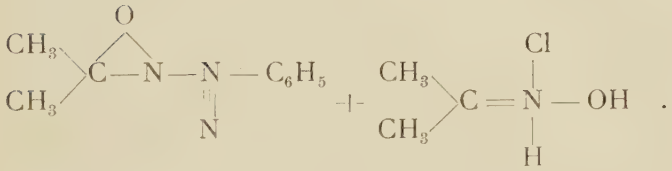
IV.



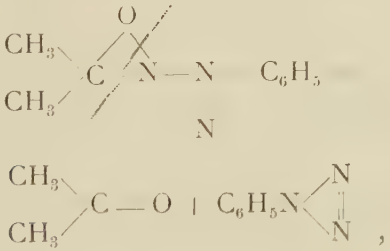
Für die Annahme einer Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen läßt sich die leichte Zersetzlichkeit der Körper durch verdünnte Salzsäure ins Feld führen. Durch diese Einwirkung würde die doppelte Bindung zwischen ihnen gesprengt, und es

entstünde einerseits das primäre Kondensationsprodukt und andererseits salzsaures Acetoxim :





Durch die weitere Einwirkung der Salzsäure würde dann der C—O—N—Ring gesprengt :



und es entstehen so die tatsächlich erhaltenen Spaltungsprodukte : Diazoimid, Keton und Oxim.

Bemerken muß ich, daß es mir niemals gelungen ist, den primär durch Wasseraustritt aus Diazohydrat und einem Moleküle Oxim entstehenden Körper zu fassen, obgleich zahlreiche Versuche unter verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt wurden.

Von den verschiedenen aufgestellten Formeln glaube ich die Formel II acceptieren zu dürfen, da sich an der Hand dieser die entstehenden Spaltungsprodukte: Diazoimid, Aldehyd bez. Keton und Oxim, am besten erklären lassen. Es soll aber nicht behauptet werden, daß diese Formel als unbedingt bewiesen zu betrachten sei; insbesondere erscheinen Formel I und IV auch als discutabel.

Dreigliedrige C—O—N—Ringe sind bekannt, wenngleich sie selten vorkommen, z. B. bei der Isatogensäure. Auch haben Bamberger [1], R. Erhardt [2], v. Pechmann [3], sowie Bistrzycki und Herbst [4] derartige Verbindungen bei der Einwirkung von Aldehyden auf Phenylhydroxylamine erhalten. Wenn auch in diesem Falle der C—O—N-Ring in anderer Weise entsteht, so hat er doch immerhin Analoga.

Die von Bamberger (Seite 11) beobachtete Salzbildung erregte weiteres Interesse. Ich habe daher sein Kupfersalz einer quantitativen Analyse unterworfen, worüber auf Seite 38 berichtet wird. Auch konnte ich des öfteren bemerken, daß bei Vornahme der Kupplung in konzentrierter Lösung Rotfärbung auftrat, die beim Verdünnen mit viel Wasser und längerem Stehen verschwand. Diese Farbenerscheinung ist vielleicht auf die intermediäre Bildung von löslichen, durch viel Wasser zersetzbaren Alkalisalzen zurückzuführen.

[1] B. **27**, 1556. — [2] B. **30**, 2017. — [3] B. **30**, 2872, 2643. — [4] B. **34**, 1019.

Bamberger bemerkte ebenfalls bei dem aus p-Nitrodiazobenzolacetat und Acetoxim entstehenden Diazoxim, daß dieser Körper « von Alkalien mit tiefroter Farbe, ziemlich schwierig, infolge partieller Hydrolyse der Salze aufgenommen wird ».

Ich habe nun nach einem Vertreter dieser Körperklasse geforscht, dessen saurer Charakter stärker ist, d. h. der schon in wäßriger Lösung beständige Rotfärbung zeigte. In der Tat erhält man aus Äthylaldoxim und p-Nitrodiazobenzolhydrat an Stelle eines Niederschlages eine tiefrote Lösung, aus welcher nach dem Zusatz eines Überschusses von Ammoniumchlorid durch Zugabe von Metallsalzen charakteristisch gefärbte Fällungen erhalten wurden.

Beim Übersättigen mit Ammoniumchlorid blieb die Lösung ebenfalls rot gefärbt; es bildet also schon das schwach basische Ammoniak ein wasserlösliches Salz.

Lösungen von :

$CaCl_2$ und $SrCl_2$ gaben keinen Niederschlag.

Auf Zusatz von :

$BaCl_2$ fiel ein gelb gefärbtes Salz aus,
$ZnCl_2$ » » » » » »
$CuCl_2$ » » braun » » »
$PbCl_2$ » » gelb » » »
$NiCl_2$ » » gelb » » »
$CoCl_2$ » » rötlich-gelb gefärbtes Salz aus,
$CoSO_4$ » » gelb » » »
$BiCl_3$ » » gelb » » »
$HgCl_2$ » » gelb » » »

Verallgemeinerung und Grenzen der Reaktion sowie Theorie der Möglichkeit derselben.

Um zu erfahren, inwiefern sich die Reaktion zwischen Oximen und Diazohydraten erweitern und verallgemeinern läßt, welche Grenzen dieser Reaktion gezogen und welche Bedingungen zum Eintritt derselben erforderlich sind, wurden eingehende Untersuchungen angestellt.

Es wurde geprüft, wie die Reaktion verläuft:

I. Bei Anwendung von höheren aliphatischen Ketoximen und Aldoximen, sowie komplizierteren Diazoverbindungen.

II. Bei phenylierten Oximen:
   a) Monoximen,
   b) Dioximen und Trioximen,
   c) Cyclischen Ketoximen.

III. Bei oximähnlichen Verbindungen:
   a) Hydroxamsäuren,
   b) Nitrolsäuren,
   c) Amidoximen,
   d) Isonitrosoverbindungen,
   e) Oximinosäuren.

1. Verlauf der Reaktion zwischen aliphatischen Oximen und Diazohydraten verschiedener Art.

a) Ketoxime.

1. Acetoxim.

Darstellung.

Das erste Glied der homologen Reihe der Ketoxime, das Acetoxim, wurde nun auf seine Reaktionsfähigkeit den verschiedensten Diazoverbindungen gegenüber geprüft. Es wurde zuerst nach der von V. Meyer und Janny[1] angegebenen Methode dargestellt, welche jedoch infolge der schwankenden und wenig befriedigenden Ausbeute bald aufgegeben wurde. Es gelang mir, eine Methode auszuarbeiten, die bei genauer Innehaltung der Vorschrift stets eine fast quantitative Ausbeute an Acetoxim liefert.

Während bisher bei der Darstellung von Oximen stets vorsichtig unter starker Kühlung und mit sehr verdünnter Lösung gearbeitet wurde, habe ich gefunden, daß man gerade im Gegenteil, um gute Ausbeuten zu erhalten, konzentrierte Lösungen und die Reaktionswärme benutzen muß; es braucht nicht einmal die Natronlauge gekühlt zu werden. Außerdem scheidet sich das Acetoxim aus der entstehenden konzentrierten Kochsalzlösung fast quantitativ ab, wodurch ein Ausäthern der Lösung ebenfalls überflüssig gemacht wird.

[1] B. XV, 1324, 1529; XVI, 170.

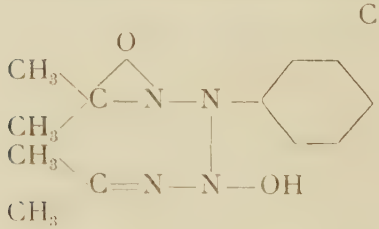
28 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 25 cm Wasser und 22 g Aceton übergossen und eine gesättigte wäßrige Lösung von 16 g Natronhydrat tropfenweise oder portionsweise unter stetem Umrühren ohne irgendwelche Kühlung zugegeben. Beim Erkalten erstarrt das ölig ausgeschiedene Acetoxim zu einem Krystallbrei ; die Ausbeute beträgt stets 26–27 g Acetoxim, d. h. 93–95 % der theoretischen Menge.

Diese Darstellungsmethode wurde auch auf die anderen Oxime übertragen.

Acetoxim + Diazotoluolhydrate.

Das aus Acetoxim und p-Diazotoluolhydrat entstehende Diazoxim ist bereits von Mai [1] beschrieben worden ; dasselbe giebt mit Ferrichlorid eine tiefindigoblaue Färbung, welche bald in grün übergeht.

3-Methylbenzoldiazobisacetoxim,



3,6 g Acetoxim wurden mit 3 g Natronhydrat in Wasser gelöst, mittels Eis auf 0° abgekühlt und mit

[1] B. XXV, 1687.

einer Diazolösung, erhalten aus 2,8 g m-Toluidin, 5 cm konzentrierter Salzsäure und 2 g Natriumnitrit, tropfenweise unter stetem Umrühren und guter Kühlung versetzt.

Es schied sich ein gelb gefärbter Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Zur Entfernung gebildeter Nebenprodukte wurde der Körper mit Ligroïn, in welchem er unlöslich ist, so oft übergossen, bis dasselbe farblos blieb, und dann aus Äthylalkokol umkrystallisiert.

Die Verbindung bildet feine, gelbliche Nädelchen, welche bei 125° schmelzen, in Äther und Benzol leicht, in Äthyl- und Methylalkohol schwerer und in Ligroïn nicht löslich sind.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt.

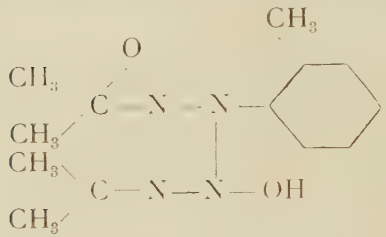
0,1404 g Substanz gaben
0,3050 g CO_2 und
0,0980 g H_2O.

0,1236 g gaben 24,4 cm N bei 16° und 702 mm

0,1846 g gaben 35,1 cm N bei 748 mm und 17°.

Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_{20}N_7O_2$:
59,23 % C	—	59,1 % C
7,75 % H	—	7,6 % H
21,3 % N	21,7 % N.	21,2 % N

2-Methylbenzoldiazobisacetoxim,



Diese Verbindung, welche in analoger Weise wie das m-Derivat erhalten wurde, bildet, aus Äther umkrystallisiert, feine, gelbe Nädelchen, die bei 89° schmelzen und in Benzol, Äther, Aceton, Ligroïn, Äthyl- und Methylalkohol löslich sind.

Die alkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid grün-blau gefärbt.

0,1142 g Substanz gaben
0,2484 g CO_2 und
0,0795 g H_2O.

0,1042 g Substanz gaben
21,0 cm N bei 15° und 702 mm.

0,1349 g Substanz gaben
25,9 cm N bei 18° und 732 mm.

Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_{20}N_4O_2$:
59,31 % C	—	59,1 % C
7,74 % H	—	7,6 % H
21,5 % N	21,35 % N.	21,2 % N

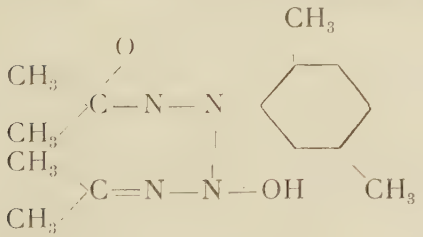
Während nun das p- und m-Derivat relativ beständige Körper sind, ist die o-Verbindung ziemlich leicht zersetzlich. Bei Versuchen, sie aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, trat stets Zersetzung unter Auftreten des Geruchs nach Diazobenzolimid ein; ebenso zersetzte sich der Körper, wenn er durch Wasser aus der kalt gesättigten alkoholischen Lösung ausgefällt werden sollte.

Es scheint also, als ob die Stellung der Methylgruppe nicht ohne Einfluß auf die Beständigkeit der Diazoxime ist.

Acetoxim und Diazoxylolhydrate.

Das Kondensationsprodukt von Acetoxim mit diazotiertem m-Xylidin ist bereits von Mai und Friedemann dargestellt worden; es bildet weiße Blättchen, die bei 87° schmelzen.

2,5-Dimethylbenzoldiazobisacetoxim.



Diese Verbindung wurde beim Vermischen gut gekühlter Lösungen von Acetoxim und Diazo-p-xylolhydrat erhalten. Aus Ligroïn umkrystallisiert, bildet

sie gelbliche Nädelchen, die bei 99° schmelzen und sowohl in Benzol, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform als auch in Ligroïn leicht löslich sind. Der Körper ist auch sehr leicht zersetzlich, was wohl durch die dem Stickstoffatom benachbarte Methylgruppe bedingt ist, wie beim o-Diazotoluolderivat, so daß die Reinigung desselben sehr umständlich und mit großen Substanzverlusten verlusten verbunden ist; 6 g Rohprodukt gaben nur 0,02 g reines Diazoxim. Etwas bessere Ausbeuten wurden beim langsamen Verdunsten der in Ligroïn gelösten Substanz erhalten, welche zur weiteren Reinigung aus Methylalkohol mittels wässerigem Methylalkohol ausgefällt wurde.

0,1408 g Substanz gaben
0,3126 g CO_2 und
0,1024 g H_2O.

0,1418 g Substanz gaben
26,0 cm N bei
15° und 710 mm BS.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{22}N_4O_2$:
60,55 % C	60,43 % C
8,09 % H	7,91 % H
20,0 % N	20,14 % N

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dieses Diazoxims dunkelblaugrün.

Acetoxim und Diazo-β-naphtalin.

Ein beständiges Produkt aus den Komponenten Acetoxim und Diazo-β-naphtalin konnte nicht erhalten werden. Bei Zugabe der Diazolösung schied sich ein fleischfarbener Niederschlag ab, welcher sich jedoch schon beim Abfiltrieren zersetzte.

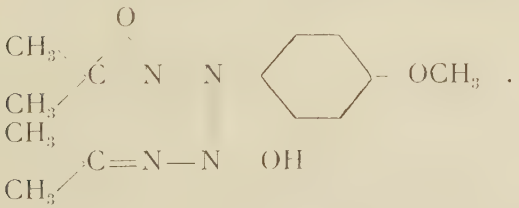
Versuche, welche mit natriumcarbonat- und ammoniak-alkalischen Lösungen angestellt wurden, ebenso wie die, der Lösung das Reaktionsprodukt mit Äther zu entziehen, hatten ebenfalls keinen Erfolg.

Acetoxime + p-Diazophenol und p-Diazoanisol.

Bei Zugabe einer Diazophenollösung zu der alkalischen Lösung von Acetoxim entstand kein Niederschlag; die Flüssigkeit färbte sich unter spontaner Entwickelung von Stickstoff tief braunrot. Auf Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen und sauren Reaktion wurde ebenfalls kein Niederschlag erhalten.

Bessere Resultate wurden erhalten, als an Stelle von p-Amidophenol p-Anisidin angewandt wurde.

4-Methoxybenzoldiazobisacetoxim,



5,3 g Acetoxim wurden mit 4 g Natronhydrat gelöst, auf 0° abgekühlt und tropfenweise und unter

stetem Rühren mit 4,7 g diazotiertem p-Anisidin versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, abgesaugt und auf Ton getrocknet; erhalten wurden 10 g Rohprodukt, welche zur Entfernung entstandener Nebenprodukte mit Ligroïn übergossen wurden.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, resultierten 2,5 g reine Substanz, glänzende, perlmuttschimmernde Krystalle, die beim Zerreiben ein weißes Pulver gaben. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 125°; sie ist in Äther und Aceton leicht, in Äthyl- und Methylalkohol schwerer, in Benzol und Chloroform noch etwas weniger löslich, in Ligroïn unlöslich.

Durch Zusatz von Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung zuerst grünblau gefärbt, welche Färbung bald in violett übergeht.

0,1602 g Substanz gaben
0,3280 g CO_2 und
0,1080 g H_2O.

0,1404 g gaben
0,2862 g CO_2 und
0,0940 g H_2O.

0,1862 g Substanz gaben
34,0 cm N bei
708 mm und 14°.

0,1477 g Substanz gaben
27,1 cm N bei
22° und 740 mm BS.

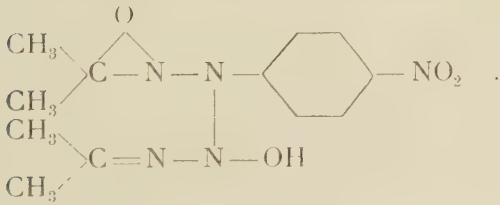
Gefunden :		Berechnet für $C_{13}H_{26}O_4N_3$:
C 55,84 %	55,6 %	55,71 % C
H 7,48 %	7,43 %	7,14 % H
N 19,95 %	20,23 %	20,00 % N

Acetoxim + p-Diazobenzolsulfosäure.

3,6 g Acetoxim wurden in Natronlauge, 2 g p-Diazobenzolsulfosäure in der Kälte in verdünnter Sodalösung gelöst und die beiden auf 0° abgekühlten Lösungen vorsichtig zusammengegossen. Es fiel kein Niederschlag aus, ebensowenig auf Zusatz von Essigsäure.

Es wurden dann äquivalente Mengen Acetoxim und Diazobenzol-p-sulfosäure in Wasser suspendiert, mit Natriumacetat versetzt und vorsichtig erwärmt, bis alles in Lösung gegangen. Selbst nach 2tägigem Stehen schied sich aus der Lösung nichts ab.

4-Nitrobenzoldiazobisacetoxim.



Dieser Körper wurde bereits von Bamberger[1] dargestellt, welcher den Schmelzpunkt desselben zu 153–154° angiebt.

[1] B. XXXII, 1546.

Aus 7,2 g Acetoxim, 6 g Natronhydrat und 7 g diazotiertem p-Nitranilin wurde ein gelb gefärbter Niederschlag erhalten, welcher aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroïn in prachtvollen, gelben Krystallen anschießt, die bei 150° schmelzen und in deren alkoholischen Lösung Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung hervorruft.

Auf Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Lösung scheidet sich das Kupfersalz aus, welches aus heißem Alkohol in schönen, gelbbraunen Blättchen krystallisiert.

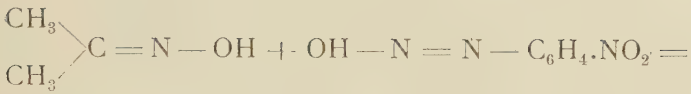
Beim Erhitzen des Kupfersalzes über freier Flamme trat Verpuffung unter Flammenerscheinung ein, so heftig, daß der Deckel des Tiegels und die Substanz weggeschleudert wurden.

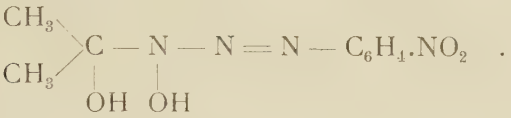
Die Analyse des Salzes wurde nun folgendermaßen ausgeführt.

In einem Porzellantiegel wurden 5 cm^3 rauchende Salpetersäure mit 5 cm^3 Wasser verdünnt, das Salz langsam eingetragen und in der Kälte einige Zeit einwirken gelassen. Dann wurde der Tiegel, mit einem Uhrglase bedeckt, langsam erwärmt, wobei sich das entstandene geschmolzene p-Nitrodiazobenzolimid klar löste. Dann wurde abgedampft, geglüht, das erhaltene Kupferoxyd gewogen und in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei eine klare Lösung entstand.

0,1904 Substanz gaben
0,0238 g CuO.

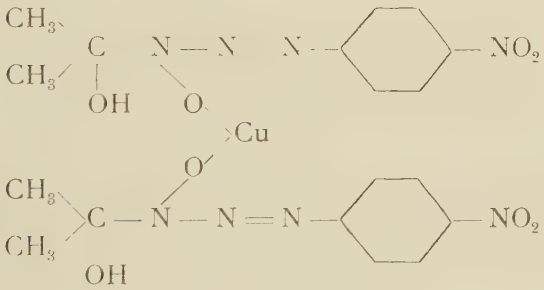
Wäre die Reaktion im Sinne der von Bamberger angegebenen ersten Gleichung :





verlaufen, so wäre zu erwarten, daß das Kupfersalz folgende Formel hätte :

I.



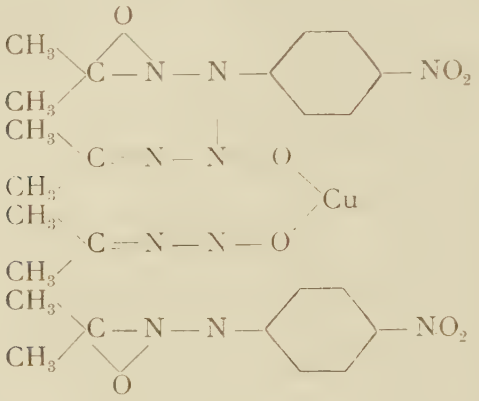
für welche sich ein Kupfergehalt von 11,72 % Kupfer berechnet.

Ein gleichzeitiger Ersatz des Wasserstoffatomes im Carbinolhydroxyl ist nicht wahrscheinlich.

Sind aber, wie Friedemann und Mai gezeigt haben, zwei Moleküle Oxim mit einem Molekül Diazohydrat unter Austritt eines Moleküls Wasser in Reaktion getreten, so berechnet sich der Kupfergehalt auf 9,74 % Cu.

Das Kupfersalz hatte dann die Formel:

II.



Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{32}N_{10}O_8Cu$:
9,98 % Cu	9,74 % Cu.

Die Bestimmung des Kupfergehaltes war insofern von Bedeutung, als die meisten sonstigen analytischen Belege die Formel I nicht ausgeschlossen hätten.

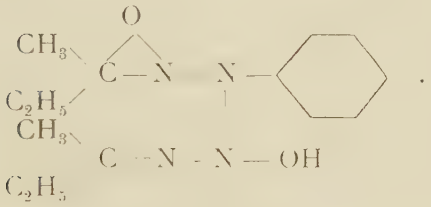
Für die Verbindung, welche im Sinne der Formel I entsteht, berechnet sich z. B. der Stickstoffgehalt von 23,3 %, während das Diazoxim 23,74 % N enthält; im Übrigen sei auf die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft **25,** 1689 verwiesen.

Acetoxim + diazotiertes p-Nitrotoluidin.

Eine Kupplung zwischen beiden Komponenten trat zwar ein, jedoch gelang es trotz Wechsel der Versuchsbedingungen niemals, das Reaktionsprodukt unzersetzt zu erhalten.

2. Methyläthylketoxim.

Benzoldiazo-bismethyläthylketoxim,



4,3 g Oxim wurden in Wasser unter Zusatz von 5 g Natriumkarbonat gelöst und mit einer Diazolösung aus 2,5 g Anilin unter Kühlung versetzt. Der erhaltene Niederschlag, 5,5 g Rohprodukt, gab, aus 75 %igem Alkohol umkrystallisiert, 2,1 g analysenreine Substanz, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blaugrün.

0,1428 g Substanz gaben
0,3153 g CO_2 und
0,1000 g H_2O.

0,1212 g Substanz gaben
22,0 cm N bei
12° und 718 mm BS.

0,1718 g Substanz gaben
31,8 cm N bei
21° und 740 mm BS.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{22}N_4O_2$:
60,21 % C	—	60,43 % C
7,78 % H	—	7,91 % H
20,33 % N; 20,62 % N		20,14 % N

Methyläthylketoxim und diazotiertes p-Nitranilin.

4,3 g Oxim wurden mit 6 g Natriumkarbonat in Wasser gelöst und mit einer Diazolösung aus 3,5 g p-Nitranilin versetzt. Es schied sich ein grünlichgelber Niederschlag ab, welcher aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert wurde. Die Verbindung stellte braunrot schimmernde Blättchen vom Schmelzpunkt 71° dar, die sich durch Eigenschaften und Analyse als p-Nitrodiazobenzolimid auswiesen.

0,1292 g Substanz gaben
39,0 cm N bei
14° und 740 mm BS.

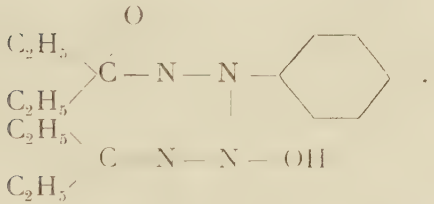
Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4N_4O_2$:
34,58 % N	34,14 % N

Das entstehende Diazoxim, welches in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich ist, erleidet beim Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung, ebenso wie beim Umkrystallisieren aus 60 %igem Alkohol die Zersetzung, welche die analoge Acetoximverbindung erst beim Behandlen mit Säuren erfährt.

Bei Anwendung von Diazotoluhydrat und p-Diazoanisol konnten mit Methyläthylketoxim ebenfalls keine beständigen Körper erhalten werden.

3. Diäthylketoxim.

Benzoldiazobisdiäthylketoxim,



5,0 g Oxim wurden mit 5 g Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung versetzt. Der erhaltene weiße Niederschlag ließ sich nur sehr langsam filtrieren und zersetzte sich rasch unter Bräunung. Aus der auf Ton getrockneten braunen Masse ließ sich der übrigens gut krystallisierende Körper isolieren, jedoch war die Ausbeute an reiner Substanz gering.

Die Versuchsbedingungen wurden dann derart geändert, daß mit dem Doppelten der theoretischen Menge Oxim gearbeitet wurde. Hierbei schied sich die Verbindung zuerst in feinen Öltröpfchen ab, welche erst bei längerem Stehen und Rühren in der Kälte erstarrten und filtrierbar waren. Die Ausbeute betrug ca. 20 % der theoretischen Menge.

In Benzol, Äthyl- und Methylalkohol sowie in Ligroïn ist der Körper leicht löslich ; die Reinigung geschieht am besten, indem man die Substanz in der Kälte in Methylalkohol löst und tropfenweise verdünnten Methylalkohol bis zur beginnenden Trü-

bung zusetzt. Läßt man dann den Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten, so erhält man schimmernde Krystalle, die bei 55° schmelzen.

Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine grünblaue Färbung an, welche bald in reines Grün übergeht.

0,1144 g Substanz gaben
0,2620 g CO_2 und
0,0912 g H_2O.

0,1569 g Substanz gaben
27,0 cm N bei
14° C und 704 mm BS.

0,2023 g gaben
33,0 cm N bei
11° und 749 mm BS.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{26}N_4O_2$:
62,44 % C	62,41 % C
8,86 % H	8,50 % H
18,7 % N; 19,1 % N	18,30 % N

Mit diazotiertem p-Toluidin und p-Anisidin wurden nur schmierige Massen erhalten.

b) Aldoxime.

Die Aldoxime bilden nur mit den ganz einfachen Diazohydraten wie Diazobenzol- und p-Diazotoluolhydrat beständige Verbindungen. Es entstehen sowohl

bei der Einwirkung von höheren Diazohydraten auf niedere Oxime als auch von niederen Diazohydraten auf höhere Oxime ölige, schmierige Massen, aus welchen keine krystallisierbaren Substanzen zu isolieren sind. Ich begnügte mich damit, den Eintritt der Reaktion qualitativ nachzuweisen.

Diazotoluolhydrat und Diazobenzolhydrat gaben mit Isobutyraldoxim weiße Fällungen, während Diazo-p-nitrobenzol einen roten Niederschlag gab.

Valeraldoxim gab mit Diazohydraten ölige Fällungen, welche stark nach Diazoimid rochen.

Es dürften auch hierbei die Grenzen der Reaktion erreicht sein.

II. Verlauf der Reaktion bei phenylierten Oximen.

An Stelle der aliphatischen Oxime wurden nun aromatische Oxime angewandt, um zu ersehen, von welchem Einfluß der negative Charakter der Arylgruppe auf die Reaktion zwischen Oximen und Diazohydraten ist.

Eine Abschwächung des Arylrestes wurde durch Einführung positiver Gruppen, z. B. der Amino- und der Dimethylaminogruppe, in denselben erzielt.

A. Monoxime.

a) Aldoxime.

Benzaldoxim war bereits von Mai mit Diazobenzolhydrat und p-Diazoltoluolhydrat gekuppelt worden;

obwohl manchmal Verharzung eintrat, gelang es doch, den reinen Körper zu erhalten, nachdem die harzigen Bestandteile dem Reaktionsprodukt entzogen worden waren.

Bei der mit diazotiertem p-Anisidin vorgenommenen Kupplung gelang es mir nie, das Kondensationsprodukt auf Ton zu trocknen, da es noch schmieriger wurde.

Es wurden nun Versuche angestellt, die saure Natur des Phenylrestes abzuschwächen, was durch Einführung einer positiven Gruppe, der Aminogruppe geschah.

Das durch Reduktion von p-Nitrobenzaldoxim [1] erhaltene p-Aminobenzaldoxim ist nicht sehr beständig; an seiner Stelle wurde das leichter zugängliche und besser erhaltbare p-Dimethylaminobenzaldoxim benützt, welches, bisher nicht beschrieben, folgendermaßen dargestellt wurde:

Darstellung des p-Dimethylaminobenzaldoxims.

10 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden mit 100 ccm Alkohol versetzt, 6 g salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, sowie die äquivalente Menge Natriumcarbonat (5 g) in konzentrierter wäßriger Lösung zugegeben und die Mischung 2 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oxim abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

[1] B. XVI, 2001.

Zur Prüfung, ob aller Aldehyd oximiert sei, wurde eine Probe mit Alkali versetzt, da p-Dimethylaminobenzaldehyd darin unlöslich ist; die Substanz löste sich klar auf und war durch Ansäuren mit Essigsäure wieder fällbar.

Aus 20–25 %igem Äthylalkohol umkrystallisiert, bildet das p-Dimethylaminobenzaldoxim weiße, glänzende Blättchen, die bei 148° schmelzen.

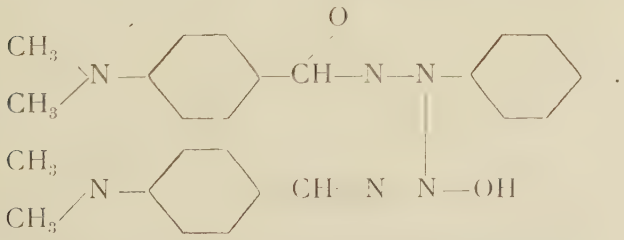
Die Ausbeute an Oxim ist nahezu quantitativ.

0,2000 g gaben
0,4838 CO_2 und
0,131 g H_2O.

0,2000 g gaben
30,8 ccm N bei
738 mm und 16°.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$:
65,98 % C	65,85 % C
7,28 % H	7,31 % H
17,43 % N	17,07 % N.

Benzoldiazo-bis-4-dimethylaminobenzaldoxim,



7,0 g p-Dimethylaminobenzaldoxim wurden mit 2 g Natronhydrat in Wasser gelöst und mit einer

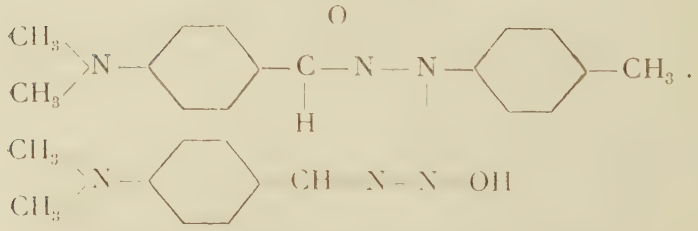
Diazolösung aus 2 g Anilin versetzt. Es trat sofort eine dunkelrote Färbung ein, dann schied sich ein gelber Niederschlag aus, welcher getrocknet und mit Äther übergossen wurde, wobei gefärbte Nebenprodukte in Lösung gingen. Der Rückstand ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, ausgenommen Chloroform. Aus einer Mischung von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert er in schwach gelb gefärbte Nadeln, die zwischen 183 und 185° schmelzen.

0,2000 g Substanz gaben
0,4910 g CO_2 uud
0,1137 g H_2O.

0,2000 Substanz gaben
34,7 cm N bei
16° und 742 mm BS.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{28}N_6O_2$:
66,94 % C	66,66 % C
6,32 % H	6,48 % H
19,74 % N	19,47 % N.

4-Methylbenzoldiazobis-4-Dimethylamino-benzaldoxim,



5,0 g Oxim wurden mit 2 g Natronhydrat und 1,5 g diazotiertem p-Toluidin versetzt. Der abfiltrierte

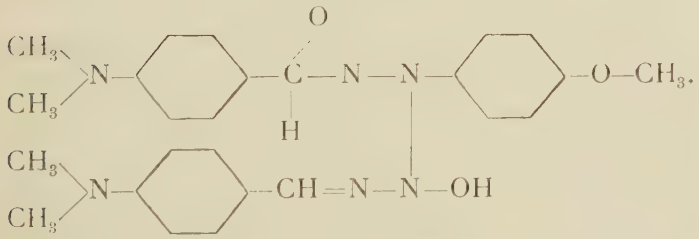
und getrocknete Niederschlag ist in Äthyl- und Methylalkohol fast unlöslich ; aus Chloroform krystallisieren bei Zusatz von Methylalkohol gelbe Nadeln, die bei 167° schmelzen.

0,2000 g Substanz gaben
0,4950 g CO_2 und
0,1250 g H_2O.

0,1726 g Substanz gaben
29,2 cm N bei
744 mm BS und 20°.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{30}N_6O_2$:
67,49 % C	67,26 % C
6,93 % H	6,72 % H
18,89 % N	18,83 % N.

4-Methoxybenzoldiazobis-4-Dimethylaminobenzaldoxim,



Das in alkalischer Lösung erhaltene Kuppelungsprodukt wurde nach dem Auswaschen mit Äther aus Benzol umkrystallisiert. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 162° schmelzen und in Ligroïn unlöslich sind.

0,2000 g Substanz gaben
0,4752 g CO_2 und
0,1190 g H_2O.

0,1635 g Substanz gaben
26,9 cm N bei
21° und 748 mm BS.

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{30}N_4O_3$:
64,79 % C	64,93 % C
6,60 % H	6,49 % H
18,42 % N	18,18 % N.

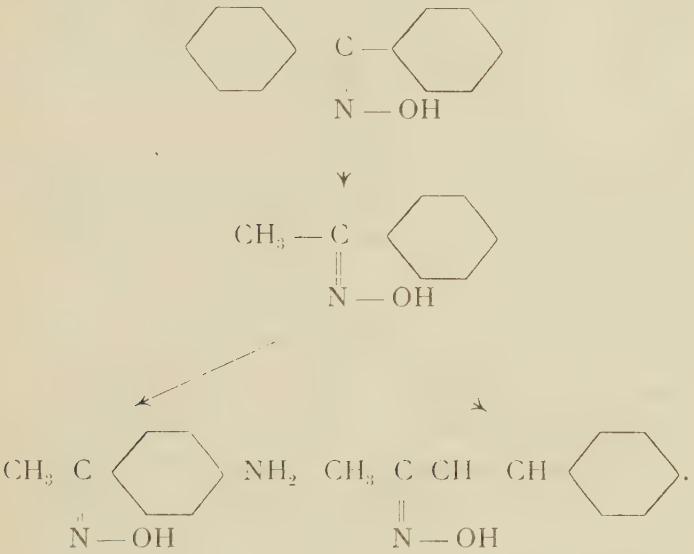
Der Versuch zur Darstellung einer Verbindung aus p-Dimethylaminobenzaldoxim und diazotiertem p-Nitranilin ist bereits Seite 13 beschrieben worden.

b) Ketoxime.

Benzophenonoxim.

Das in bekannter Weise dargestellte Benzophenonoxim, welches nur in warmen Alkalilaugen löslich ist, reagiert nicht mit Diazohydraten. Versuche, durch Einführung von Amino- und Dimethylaminogruppen den sauren Charakter der Phenylreste abzuschwächen und dadurch eine Reaktion zu erzielen, mußten aufgegeben werden, da sowohl p-Aminobenzophenonoxim als auch Tetramethyldiaminobenzophenonoxim sich in Alkalien fast unlöslich erwiesen.

Die weiterhin angestellten Versuche seien durch folgendes Schema übersichtlich gemacht:



Es wurde nämlich der eine Phenylrest des Benzophenonoxims durch die Methylgruppe substituiert; in dem erhaltenen Acetophenonoxim wurde nun die Abschwächung des sauren Phenylrestes dadurch erzielt, daß einmal die positive Aminogruppe eingeführt, ein anderes Mal der Phenylrest weiter hinausgerückt wurde.

Während nun Acetophenonoxim selbst noch nicht mit Diazohydraten reagiert, fanden bei p-Aminoacetophenonoxim und Benzylidenacetophenonoxim tatsächlich Kuppelungen statt, wenn auch die erhaltenen Produkte leicht zersetzlich waren und nicht isoliert werden konnten.

Durch diese Versuche ist zur Genüge bewiesen, von welchem Einfluß der Phenylrest auf den Eintritt der Reaktion zwischen Oximen und Diazohydraten ist.

B. Di- und Trioxime.

Da sich 2 Moleküle Oxim mit einem Moleküle Diazohydrat kondensieren, so war es von Interesse zu erfahren, ob bei der Kuppelung mit Dioximen ein oder zwei Moleküle Dioxim in Reaktion treten.

Glyoxim und Diazobenzolhydrat.

Das Glyoxal [1] wurde nach der von V. Meyer [2] angegebenen Methode in das Dioxim übergeführt.

4,0 g Glyoxim wurden in Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge Kalilauge, d. h. mit soviel, daß nach Zusatz der Diazolösung noch eine schwach alkalische Reaktion blieb, versetzt und in der Kälte mit der bimolekularen Menge diazotiertem Anilin versetzt. Die Lösung färbte sich hierbei gelb, ohne daß eine Abscheidung erfolgte; nach kurzer Zeit fiel jedoch ein schwach gelb gefärbter Körper aus, welcher sich in den meisten Fällen zu einer harzartigen Masse zersetzte, aus der nichts isoliert werden konnte.

Daß hier abweichend vom Verhalten der Monoxime nicht sofort Fällung eintritt, läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die langsam zugesetzte Diazolösung zuerst auf die eine Oximinogruppe einwirkt,

[1] B. **26,** 505.
[2] B. **24,** 3235.

während die andere noch intakt bleibt, indem sich ein in Alkali löslicher Körper bildet.

Zur Abschwächung der Reaktion wurde an Stelle von Kalilauge Natriumcarbonat angewendet, wodurch eine Verharzung bei schnellem Arbeiten vermieden wurde.

Mit der abfiltrierten und auf Ton getrockneten Substanz wurden nun Krystallisationsversuche angestellt, die jedoch zu keinem günstigen Resultate führten. Da bei geringem Erwärmen schon Zersetzung eintritt, konnten nur niedrig siedende Lösungsmittel in Anwendung kommen. In Äther und Alkohol ist der Körper leicht löslich ; kommen Ätherdämpfe auf ihn, so tritt Verflüssigung ein. Beim Verdunsten der Lösungen scheidet sich die Verbindung mit allen Verunreinigungen als halbfeste Masse ab und wird erst nach längerem Stehen in der Kälte fest. Durch Zusatz von Ligroïn entsteht in der ätherischen Lösung eine Fällung, welche, wenn man mit ganz kleinen Mengen arbeitet, fast farblos ist und bei 50° unter Gasentwickelung und Zurücklassen einer braunen, halbfesten Masse schmilzt. Bei Anwendung größerer Mengen gelang es jedoch nie, ein geeignetes, reines Präparat zu erhalten.

0,100 g gaben bei 25° C und 756 mm BS 24,0 cm N entsprechend

26,61 % N.

Da keine reine Verbindung zu erhalten war, wurde versucht, durch Wechsel der Komponenten einen beständigeren Körper zu erhalten, der analy-

senrein darzustellen wäre, um an diesem die bei der Behandlung mit verdünnten Säuren auftretenden Spaltungsprodukte zu studieren, weil die Dioxime ja auf doppelte Weise, vermittels einer oder zwei Oximgruppen, mit Diazohydrat in Reaktion treten können.

Darstellung von Methylglyoxim.

Das Methylglyoxim wurde zuerst durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton dargestellt, dann aber die von V. Meyer und Janny[1] angegebene Methode benutzt und dieselbe folgendermaßen modifiziert:

10 g Chloraceton wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 28 g Hydroxylaminchlorhydrat und 22 g Natriumcarbonat versetzt, wobei sich nach 4 Stunden aus der neutral reagierenden Lösung Methylglyoxim ausschied. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten ebenfalls noch Methylglyoxim vom Schmelzpunkte 147° lieferte. Der richtige Schmelzpunkt 153° wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erreicht.

Erhalten durch Filtration = 4,5 g Dioxim
» » Ausäthern = 2,0 g »
6,59 g,

d. h. 82 % der theoretischen Ausbeute.

Die restierende Hydroxylaminlösung wurde zur Darstellung weiterer Mengen Methylglyoxim benützt.

[1] B. XV, 1165.

Methylglyoxim + Diazobenzolhydrat.

2 g Methylglyoxim wurden in Wasser gelöst, 5 g Natriumcarbonat zugesetzt und unter Eiskühlung die äquivalente Menge Diazobenzolhydrat zugegeben. Der schwach gelb gefärbte Niederschlag wurde abfiltiert und auf Ton getrocknet; eine Reinigung durch Umkrystallisieren war ebenso wie beim Glyoxim unmöglich; der Schmelzpunkt der durch Petroläther aus Acetonlösung gefällten Substanz lag zwischen 90 und 95°.

0,1000 g Substanz gaben
21,8 ccm N bei
746 mm BS und 15°,
entsprechend 25,1 % N.

Da ebenfalls keine analysenreine Substanz zu erhalten war, so wurde die Verbindung mit Salzsäure zersetzt.

Die durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung wurde filtriert, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert; beim Verdunsten des Äthers blieben ölige Tropfen — Diazobenzolimid — zurück. Dann wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Im Rückstande war Phenol nachweisbar, neben geringen Mengen einer Substanz, welche Fehling'sche Lösung reduzierte.

Die Zersetzung ist nicht eindeutiger Natur; Versuche, mit p-Diazotoluolhydrat einen reineren Körper zu erhalten, hatten ebenfalls keinen Erfolg.

Phenylglyoxim.

1,64 g Phenylglyoxim, nach den Vorschriften von Hantzsch [1] dargestellt, wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Diazolösung aus 1 g Anilin vorsichtig versetzt; es trat weder eine Veränderung der Färbung noch ein Niederschlag ein. Auch hier hat offenbar der Phenylrest den Eintritt der Reaktion verhindert.

Wie zu erwarten war, konnte bei den **Benzildioximen** [2], von denen die leicht zugänglichen α- und β-Modifikationen verwendet wurden, Eintritt einer Reaktion nicht konstatiert werden.

Bei **Chinondioxim** [3] und **Phloroglucintrioxim** [4] schied sich in alkalischer Lösung auf Zusatz von Diazobenzolhydrat ein voluminöser Niederschlag aus, der sich jedoch schon beim Abfiltieren unter Gasentwickelung zersetzte.

C. Cyclische Ketoxime.

Als Vertreter der cyclischen Ketoxime wurden Anthrachinonoxim, Phenanthrenchinonmonoxim- und Dioxim gewählt und auf ihre Reaktionsfähigkeit Diazohydraten gegenüber geprüft.

In keinem Falle konnte der Eintritt einer Reaktion konstatiert werden.

[1] B. XX, 656; 2194, 2539, 2904; B. XXIII, 3503; B. XXIV, 1381, 3501.

[2] B. XVI, 1616.

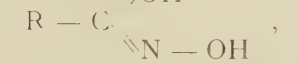
[3] B. XX, 614.

[4] Beilstein II, 1022.

III. Verlauf der Reaktion bei oximähnlichen Verbindungen.

A. Hydroxamsäuren.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureamide, Säureester und Säurechloride entstehen die sogenannten Hydroxamsäuren,



welche an Stelle des Carbonylsauerstoffes eine Oximido-(Isonitroso)gruppe enthalten und in analoger Weise reagieren sollten.

3,75 g **Acethydroxamsäure** [1] wurden mit 6 g calcinierter Soda in Wasser gelöst und mit einer Diazolösung aus 2,3 g Anilin versetzt, wobei zuerst eine milchige Trübung entstand, welche sich bald mit gelber Farbe unter Auftreten des Geruches nach Diazobenzolimid auflöste. Ein Niederschlag war nicht abzufiltrieren ; das bei längerem Stehen ausgeschiedene braune Öl wurde ausgeäthert und als Diazobenzolimid identifiziert.

Die rückständige Lösung wurde mit Kupferacetat gefällt und das ausgeschiedene Kupfersalz analysiert.

0,1846 g Kupfersalz gaben
0,1013 g CuO.

Gefunden :	Berechnet für $C_4H_8N_2O_5Cu_2$:
43,9 % Cu	43,64 % Cu.

[1] B. 22, 2854.

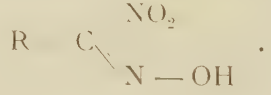
Das Kupfersalz wurde vorsichtig mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Acethydroxamsäure durch den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaktion nachgewiesen.

Benzhydroxamsäure wurde in alkalischer Lösung mit Diazobenzolhydratlösung versetzt, wobei keine Reaktion eintrat. Beim Ansäuern mit Essigsäure schied sich unveränderte Benzhydroxamsäure ab, welche nach 3-maligem Umkrystallisieren den verlangten Schmelzpunkt von 125° hatte und die charakteristische Eisenchloridreaktion und Kupferfällung gab.

Während die Acethydroxamsäure noch mit Diazohydrat reagiert, verhindert in der Benzhydroxamsäure der an Stelle der Methylgruppe vorhandene Phenylrest den Eintritt der Reaktion vollständig.

B. Nitrolsäuren.

Ersetzt man in den Hydroxamsäuren das Hydroxyl durch die Nitrogruppe, so entstehen die sogenannten Nitrolsäuren:



Die nach der Angabe von Götting, V. Meyer und Constamm[1] dargestellte Äthylnitrolsäure wurde in Wasser gelöst, mit Sodalösung versetzt und

[1] Götting, Annalen 243, 115; V. Meyer und Constamm Annalen 214, 329.

eine essigsaure Diazobenzollösung zugegeben; ein Niederschlag schied sich nicht ab.

Die eingetretene Nitrogruppe verstärkt den sauren Charakter derartig, daß keine Reaktion erfolgt.

C. Amidoxime.

Tauscht man in den Hydroxamsäuren den Hydroxylrest durch die Aminogruppe aus, so entstehen die sogenannten Amidoxime, welche auch aufzufassen sind als Aldoxime, in welchen das Aldehydwasserstoffatom durch die Aminogruppe ersetzt ist.

Da nun Aminoverbindungen ebenso wie Oxime mit Diazohydraten reagieren können, war zu erwarten, daß eine Verbindung, welche den Charakter der ersten beiden Körperklassen in sich vereinigt, mit Diazohydraten in einfacher und doppelter Weise in Reaktion treten sollte.

Je nach den Versuchsbedingungen konnte sich ein Azoaminokörper oder auch ein Diazoxim bilden.

Schon Stieglitz[1] hatte äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und Diazobenzolchlorid, das letztere durch genaues Diazotieren äquivalenter Mengen salzsauren Anilins erhalten, in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Auf Zusatz von Natronlauge fiel unter lebhafter Gasentwickelung ein gelber Körper nieder, der sich in der alkalischen Flüssigkeit rasch zersetzte. Ein besseres Resultat wurde erhalten, als zwei Mole-

[1] B. XXII, 3149.

küle Benzenylamidoxim in ätherischer Lösung mit Diazobenzolchloridlösung geschüttelt wurden. Nach wenigen Augenblicken schied sich ein dichter, nun unverändert bleibender Niederschlag aus; der Äther färbte sich gelb und hinterließ beim Verdunsten Diazoaminobenzol.

Der Niederschlag selbst bildet, aus Benzol umkrystallisiert, farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 124–125° schmelzen und sich als Benzenylhydrazoximaminobenzyliden auswiesen:

$$2\,C_6H_5-C\begin{cases}NH_2\\ \\ N-OH\end{cases} + 2\,C_6H_5-N_2-Cl =$$

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-O\\ \\ NH\end{cases}C(NH_2)-C_6H_5 + HCl + N_2O$$

$$+ C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5 \quad .$$

Da in alkalischer Lösung die Reaktion anders verlaufen kann als in saurer, stellte ich Versuche an, das Amidoxim in alkalischer Lösung als Oxim mit Diazohydrat in Reaktion zu bringen.

Als Vertreter dieser Körperklasse wurde das **Benzenylamidoxim** [1] gewählt.

1 g Amidoxim wurde in viel Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst und unter guter Kühlung Diazobenzolhydrat zugesetzt, wodurch ein voluminöser, gelb gefärbter Körper ausfiel. Dieser hatte eine so geringe Beständigkeit, daß schon bei längerem

[1] B. XVII. 128.

Stehen oder beim Abfiltrieren Zersetzung unter Verflüssigung der ganzen Masse eintrat, jedoch gelang es mir einigemale, den Körper auf Ton zu trocknen. Zur Reinigung wurde er dann mit Äther, in welchem er ganz unlöslich ist, übergossen, behielt aber auch hierbei die charakteristische gelbe Farbe.

Vom Äther befreit, zeigte die Verbindung ein äußerst merkwürdiges Verhalten; nach kurzer Zeit fing sie an, sich in eine Flüssigkeit zu verwandeln, wobei ein starker Geruch nach Benzonitril wahrnehmbar wurde. Geringe Mengen, die zerstreut auf Filtrierpapier lagen, blieben unzersetzt und zeigten einen Schmelzpunkt von cirka 40°.

Beim Schmelzen trat völlige Zersetzung der Verbindung unter Verflüssigung und Entweichen von Stickoxydul ein.

Die verflüssigste Masse wurde mit Salzsäure versetzt, das nicht lösliche Öl ausgeäthert und als Benzonitril identifiziert. Die restierende Lösung wurde dann mit Natronlauge übersättigt, wobei ein Öl ausfiel, welches sich als Anilin zu erkennen gab.

Ich habe nun weitere Versuche angestellt, um vielleicht durch Wahl anderer Komponenten zu einem Körper zu gelangen, der eine größere Beständigkeit zeigt, und ließ unter völlig gleichen Bedingungen auf Benzenylamidoxim

p-Diazotoluolhydrat,
Diazopseudocumolhydrat,
Diazophenetolhydrat und
Diazobenzol-p-sulfosäure

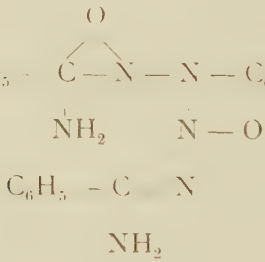
einwirken.

Mit Ausnahme von Diazobenzolsulfosäure gaben die anderen Diazoverbindungen gelbe Fällungen, die sich einige Zeit lang hielten und dann unter Zersetzung verflüssigten, wobei stets der Geruch nach Benzonitril auftrat. Bei dem Reaktionsprodukte des Diazopseudocumols blieb auf dem Filter ein beständiger Körper zurück, der sich als Pseudocumidin auswies, während das gebildete Benzonitril vom Filter aufgesogen wurde.

Diazobenzol-p-sulfosäure gab keine Fällung, ebenfalls eine Analogie mit den Ketoximen.

Dann wurde an Stelle des Benzenylamidoxims, das leicht zugängliche **Tolenylamidoxim** [1] verwendet; jedoch waren auch hier die erhaltenen gelben Fällungen von derselben Unbeständigkeit.

Nimmt man an, daß Benzenylamidoxim wie die Oxime reagiert, so würde ein Körper von folgender Formel entstehen:



Da bei der Zersetzung bereits Benzonitril, Anilin und Stickoxydul nachgewiesen wurden, müßte, wenn die obige Formel Gültigkeit haben sollte, noch Benzenylamidoxim isoliert werden können, welches bisher übersehen wurde.

[1] B. XIX, 1488.

Diese noch anzustellenden Versuche, welche auch noch auf die aliphatischen Amidoxime ausgedehnt werden sollen, sind bereits im Gange.

D. Isonitrosoverbindungen.

Nachdem nachgewiesen war, daß die Aldoxime und Ketoxime der Fettreihe mit Diazohydraten äußerst leicht Verbindungen eingehen, war es eine der nächsten Fragen, ob die sogenannten Isonitrosoverbindungen, welche V. Meyer[1] aus dem Acetessigester und dessen Homologen darstellte, ein ähnliches Verhalten zeigen, oder ob die Ketogruppe den Eintritt der Reaktion verhindert.

1,7 g **Isonitrosoaceton** wurden mit 6 g calcinierter Soda in Wasser gelöst und mit einer Diazolösung aus einem Gramm Anilin versetzt; eine Veränderung der Lösung konnte nicht beobachtet werden.

Als die Reaktion jedoch in natronalkalischer Lösung versucht wurde, schied sich unter Gasentwickelung ein geringer, intensiv rot gefärbter Niederschlag ab, welcher als ein Formazylderivat anzusprechen sein dürfte. Er löste sich in Eisessig mit intensiv roter Farbe auf, welche beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in blaugrün überging, eine für Formazyle charakteristische Reaktion.

Dasselbe Verhalten zeigte der **Isonitrosoessigester** und das **Isonitrosoäthylaceton**, während **Isonitrosoacetophenon** nicht reagierte.

[1] B. XI, 695; XV, 1328.

E. Oximinosäuren.

Als Vertreter der Oximinosäuren wurde die α-Oximinopropionsäure,

$$CH_3 - \underset{\underset{N - OH}{\|}}{C} - COOH ,$$

gewählt, welche in freiem Zustande sehr beständig und aus Brenztraubensäure leicht darzustellen ist.

Darstellung der Oximinopropionsäure.

15 g Brenztraubensäure wurden mit 20 cm Wasser übergossen, 19 g festes Natriumcarbonat in die Lösung eingetragen und eine konzentrierte Lösung von 19 g salzsaurem Hydroxylamin ohne irgend welche Kühlung zugesetzt. Es schied sich sofort der größte Teil der Oximinopropionsäure ab, während der Rest durch Ausäthern gewonnen wurde.

Oximinopropionsäure + p-Nitrodiazobenzolhydrat.

2,2 g Oxim wurden mit 8 g Natriumcarbonat gelöst, 1,7 g p-Nitranilin diazotiert, die freie Salzsäure der Diazolösung mit Natriumacetat abgestumpft und ebenso die Lösung des Oxims essigsauer gemacht.

Eine Fällung trat erst nach mehrstündigem Stehen unter Gasentwickelung ein; der erhaltene Niederschlag wurde abfiltiert, mit Wasser ausgewaschen, durch Zerreiben mit Sodalösung von geringen Mengen eines in Natriumcarbonat löslichen Körpers befreit und aus Benzol umkrystallisiert.

Die Verbindung bildet feine, rote Nädelchen, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen und in Äther und Alkohol leicht löslich sind.

0,1706 g Substanz gaben
0,2910 g CO_2 und
0,0689 g H_2O.

0,1452 g gaben
34,7 ccm N bei
21° und 746 mm BS.

0,1192 g Substanz gaben
0,2042 g CO_2 und
0,0458 g H_2O.

0,1026 g gaben
24,8 ccm N bei
704 mm BS und 15°.

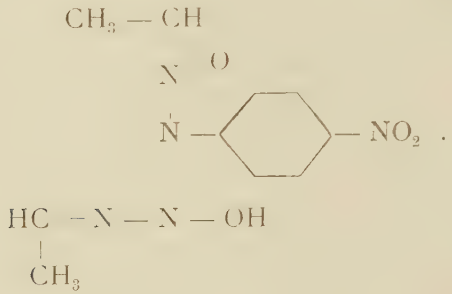
Gefunden :

46,00 %	C	und	46,72 % C
4,43 %	H	»	4,27 % H
26,68 %	N	»	26,15 % N.

Aus den Analysen läßt sich keine plansible Formel berechnen. Am ehesten käme noch die Formel $C_{10}H_{13}N_5O_4$ in Betracht.

Ein solcher Befund ließe sich eventuell durch Abspaltung der CO_2-Gruppe erklären; in welcher Weise aber dann die Kuppelung stattgefunden hätte, möge

dahingestellt sein. Möglich wäre es, daß ein folgendermaßen konstituierter Körper entstünde:



Dieselbe Verbindung sollte demgemäß bei der Einwirkung von diazotiertem p-Nitranilin auf Äthylaldoxim entstehen; ihre Reindarstellung gelang aber niemals auf diesem Wege.

Es hat sich in allen Fällen die eingangs aufgestellte These bestätigt, daß die Reaktion zwischen Diazohydraten und Oximen durch die Einführung negativer Gruppen unterbleibt, während eingeführte positive Radikale einen günstigen Einfluß ausüben.

Beständige Verbindungen erhält man nur bei den niederen Gliedern der homologen Reihen.

In folgender Tabelle sei eine schematische Übersicht der erhaltenen Resultate unter Bezugnahme auf die leitenden Gesichtspunkte aufgestellt.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Positiver Ausfall der Reaktion.

A. Beständige Verbindungen.

a) **Aldoxime.**

1. p-Dimethylaminobenzaldoxim + Diazobenzolhydrat.
2. » » + Diazotoluolhydrat.
3. » » + Diazoanisolhydrat.

b) **Ketoxime.**

4. Acetoxim + o-Diazotoluolhydrat.
5. » + m- »
6. » + p-Diazoanisolhydrat.
7. » + p-Diazoxylolhydrat.
8. » + p-Nitrodiazobenzolhydrat.
9. Methyläthylketoxim + Diazobenzolhydrat.
10. Diäthylketoxim + »

c) **Oximidosäuren.**

11. α-Oximidopropionsäure + Diazo-p-nitrobenzolhydrat.

B. Unbeständige Verbindungen.

a) **Aldoxime.**

1. Äthylaldoxim + p-Nitrodiazobenzolhydrat.
2. Propionaldoxim + »
3. » + Diazobenzolhydrat.
4. Isobutyraldoxim + »

5. Isobutyraldoxim + p-Nitrodiazobenzolhydrat.
6. Valeraldoxim + Diazobenzolhydrat.
7. Benzaldoxim + p-Diazoanisolhydrat.
8. » + p-Nitrodiazobenzolhydrat.
9. m-Nitrobenzaldoxim + p-Nitrodiazobenzolhydrat.
10. » + Diazobenzolhydrat.
11. p-Dimethylaminobenzaldoxim + p-Nitrodiazobenzolhydrat.

b) **Ketoxime.**

12. Acetoxim + p-Diazonitrotoluolhydrat.
13. » + β-Diazonaphtalinhydrat.
14. Methyläthylketoxim + p-Diazotoluolhydrat.
15. » + p-Diazoanisolhydrat.
16. » + p-Nitrodiazobenzolhydrat.
17. Diäthylketoxim + p-Diazoanisolhydrat.
18. » + p-Diazotoluolhydrat.
19. p-Aminobenzophenonoxim + Diazobenzolhydrat.
20. Benzylidenacetonoxim + »

c) **Dioxime.**

21. Glyoxim + Diazobenzolhydrat.
22. Methylglyoxim + Diazobenzolhydrat.
23. » + Diazotoluolhydrat.
24. Chinondioxim + Diazobenzolhydrat.
25. Phloroglucintrioxim + Diazobenzolhydrat.

d) **Hydroxamsäuren.**

26. Acethydroxamsäure + Diazobenzolhydrat.

e) **Amidoxime.**

27. Benzenylamidoxim + Diazobenzolhydrat.
28. » + p-Diazotoluolhydrat.
29. » + p-Diazophenetolhydrat.
30. » + Diazopseudocumolhydrat.
31. Tolenylamidoxim + dieselben Diazohydrate.

II. Negativer Ausfall der Reaktion.

a) **Ketoxime.**

1. Acetoxim + p-Diazobenzolsulfosäure.
2. » + p-Diazophenol.
3. Benzophenonoxim + Diazobenzolhydrat.
4. Acetophenonoxim + »
5. Benzilmonoxim + »

b) **Dioxime**

6. Benzildioxim + Diazobenzolhydrat.
7. Phenylglyoxim + »

c) **Cyclische Ketoxime.**

8. Anthrachinonoxim + Diazobenzolhydrat.
9. Phenanthranchinonmonoxim + Diazobenzolhydrat.
10. » dioxim + »

d) **Hydroxamsäuren.**

11. Benzhydroxamsäure + Diazobenzolhydrat.

e) **Amidoxime.**

12. Benzenylamidoxim + p-Diazobenzolsulfosäure.
13. Tolenylamidoxim + »

f) **Isonitroverbindungen.**

14. Isonitrosoaceton + Diazobenzolhydrat.
15. Isonitrosoessigester + »
16. Äthylisonitrosoaceton + »
17. Isonitrosoacetophenon + »

g) **Nitrolsäuren.**

18. Äthylnitrolsäure + Diazobenzolhydrat.

II. TEIL.

Über die Spaltung von nativem Rübeneiweifs mit verdünnter Schwefelsäure.

Spaltung von nativem Rübeneiweifs mit verdünnter Schwefelsäure.

Über die Eiweißsubstanzen der Rübe liegen nur wenige Angaben vor; Michaëlis [1] versuchte zwar, jene zu isolieren und differenzieren, doch sind jene Untersuchungen wegen ihres hohen Alters und der Unzulänglichkeit der damaligen Kenntnisse der Proteïnsubstanzen nur von historischem Interesse.

Untersuchungen neueren Datums wurden von mir [2] ausgeführt, wobei ich folgendermaßen verfuhr:

100 cm^3 Rübensaft wurden zum Sieden erhitzt, verdünnte Essigsäure zugegeben, das ausgeschiedene Eiweiß abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, getrocknet, gewogen und der Stickstoffgehalt des ausgeschiedenen Coagulates bestimmt. Aus der Differenz der Stickstoffbestimmungen im Safte vor und nach der Coagulation wurde durch Multiplikation mit dem üblichen Faktor 6,25 das Eiweiß berechnet und das gefundene Gewicht mit dem berechneten verglichen.

[1] Zeitschrift **1857**, 61.
[2] Deutsche Zuckerindustrie **1897**, 671.

Ich fand im Durchschnitt von 26 Bestimmungen :

N = Gehalt des Saftes			Eiweiß	Gewicht	N-Gehalt
vor	nach		durch	des	des
der Coagulation		a—b	Berechnung mit 6,25	Coagulates	Coagulates
a	b				
0,2339	0,1831	0,0508	0,316	0,547	9,35 %

Aus diesem Befunde ist zu ersehen, daß zur Darstellung von reinem Eiweiß aus Rübensäften die Coagulationsmethode durch Erhitzen mit Essigsäure nicht anzuwenden ist, da das coagulierende Eiweiß gelöste Stoffe, welche keinen oder nur wenig Stickstoff enthalten, mit niederreißt, die sich dem Niederschlage durch Auswaschen nicht mehr entziehen lassen.

Zur Darstellung des zur Spaltung dienenden Eiweiß wurde nun folgender Weg eingeschlagen :

Frische Rüben wurden zu einem homogenen Brei verrieben, derselbe ausgepreßt und der erhaltene Preßsaft so lange durch eine mit feinem ausgeglühtem Quarzsand beschickte Nutsche filtriert, bis das Filtrat klar durchlief. Nun wurde die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, das gleiche Volumen Ätheralkohol zugesetzt, gut durchgerührt, 48 Stunden stehen gelassen, der

ausgeschiedene voluminöse Niederschlag vermittelst einer kleinen Filterpresse abfiltriert, erst mit Äther, dann mit Alkohol und zum Schluß mit Wasser ausgewaschen, bis die jeweiligen Waschflüssigkeiten beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterließen. Das so erhaltene Eiweiß stellte, bei 45–50° in der Luftleere getrocknet, ein lockeres, schwach gelb gefärbtes Pulver dar. Erhalten wurden aus 30 Liter Saft 80 g Eiweiß.

Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

0,2148 g gaben, mit Bleichromat verbrannt,
0,4256 g CO_2 und
0,144 g H_2O.

0,2083 g gaben, mit Bleichromat verbrannt,
0,4112 g CO_2 und
0,135 g H_2O.

0,3418 g, nach Kjeldahl's Vorschrift verbrannt, neutralisierten 40,35 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

0,2989 g, nach Kjeldahl's Vorschrift verbrannt, neutralisierten 35,0 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

1,6146 g, mit Natriumcarbonat-nitrat geschmolzen, gaben
0,1152 g $BaSO_4$.

1,7757 g, mit Natriumcarbonat-nitrat geschmolzen, gaben
0,1164 g $BaSO_4$.

I.	II.	Durchschnitt:
54,03 % C	53,87 % C	53,95 % C
7,44 % H	7,22 % H	7,31 % H
16,39 % N	16,53 % N	16,46 % N
9,88 % S	0,90 % S	0,94 % S

Die quantitative Bestimmung der Hexonbasen, Histidin, Arginin und Lysin, sowie deren Isolierung wurde genau nach den Angaben von Kossel[1] durchgeführt.

Die darauf folgende Bestimmung der Aminosäuren habe ich ausgearbeitet.

Huminstickstoff I.

75,70 g des so erhaltenen Eiweißes wurden mit 720 cm^3 35 %iger Schwefelsäure 9 Stunden am Rückflußkühler gekocht, mit heißer konzentrierter Barythydratlösung versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagierte, der schwefelsaure Baryt abgenutscht, mehrere Male mit heißem Wasser ausgekocht, jedesmal abfiltriert und mit heißem Wasser, zuletzt bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit den Waschwassern vereinigt, auf dem Wasserbade eingedampft, in einen 2-Literkolben gespült und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt: Lösung A.

In 2 mal je 10 cm^3 dieser Lösung wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt; neutralisiert wurden

[1] Zeitschrift f. physiol. Chem. **21**, 169.

40,92 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure; Indikator Jodzinkstärke. Die Differenz mit dem ursprünglichen Stickstoffgehalt ergibt den im Barytniederschlage enthaltenen Huminstickstoff I. Der so erhaltene Wert ist aus den folgenden in der am Schlusse gegebenen Zusammenstellung enthalten.

Ammoniakstickstoff.

Zweimal je 100 cm^3 der Lösung A wurden zur Bestimmung des Ammoniaks mit Magnesia destilliert (Rückstand B); neutralisiert wurden 58,35 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure. Der Rest der Flüssigkeit A (1780 cm^3) wurde in einer Porzellanschale aus dem Wasserbade zur Vertreibung des Ammoniaks mit Magnesia erhitzt und, nachdem keine Ammoniakentwickelung mehr zu konstatieren war, mit dem Destillationsrückstand B vereinigt. Dieses Gemisch wurde mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen (Curcumapapier). In den vereinigten Filtraten wurde der Baryt mit Schwefelsäure entfernt, das Barvumsulfat abfiltriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und die eingedampfte Flüssigkeit wieder zum Volumen von zwei Litern aufgefüllt.

Zweimal je 10 cm^3 dieser Lösung, nach Kjeldahl verbrannt, neutralisierten 33,80 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

Aus dem erhaltenen Resultat ergibt sich unter

Berücksichtigung des Ammoniaks der im Barytmagnesianiederschlage enthaltene **Huminstickstoff II.**

Bestimmung der Hexonbasen.

Die schwefelsaure Lösung wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, mit Wasser verdünnt und die heiße Lösung unter fortwährendem Erhitzen mit Silbersulfat versetzt, bis die Menge des zugesetzten Silbersulfates ausreichend ist. Man erkennt dies, indem man mittelst eines in eine Spitze ausgezogenen Glasröhrchens eine Probe der gut durchgemischten Flüssigkeit in ein auf dunkelm Grunde stehendes und mit Barytwasser gefülltes Uhrgläschen vom Rande her einlaufen läßt. Die Menge des zugesetzten Silbersulfates ist ausreichend, wenn der entstehende Niederschlag nicht mehr weiß, sondern gelbbraun gefärbt ist. Nachdem dieses erreicht, wurde erkalten gelassen, die Flüssigkeit bei 40° mit fein zerriebenem Ätzbaryt gesättigt, der erhaltene Niederschlag abgesaugt, vom Filter genommen, mit Barytwasser verrieben, nochmals abgesaugt und mit Barytwasser ausgewaschen.

Der erhaltene Niederschlag wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgeschwemmt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelsilber abfiltriert, ausgekocht und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die filtrierte Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Erkalten auf 500 cm^3 aufgefüllt.

Zweimal je 10 cm^3 dieser Lösung nach Kjeldahl's

Vorschrift verbrannt, neutralisierten 18,2 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure ; das Resultat ergibt den durch Silber und Baryt fällbaren Stickstoff, den **Histidin- und Argininstickstoff.**

Bestimmung des Histidins.

Die Flüssigkeit wurde mit Barytwasser neutralisiert, Baryumnitratlösung zugesetzt, solange noch ein Niederschlag entstand, welcher abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, auf ca. 300 cm^3 eingedampft und mit Silbernitratlösung versetzt, bis eine Tropfprobe, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, mit Barytwasser Gelbfärbung ergibt. Nun wurde mit Barytwasser neutralisiert und zur neutralen Lösung Barytwasser zugetröpfelt, bis das Histidinsilber völlig ausgefällt war. Man erkennt dies daran, daß man nach dem Absetzen des Niederschlages eine Probe mit ammoniakalischer Silberlösung prüft ; entsteht beim Zusammenfließen der beiden Flüssigkeiten ein im Überschusse des Ammoniaks leicht löslicher Niederschlag, so ist noch Histidin vorhanden.

Nachdem die Ausfällung des Histidins beendet, wurde abfiltriert, der Niederschlag mit Wasser verrieben und sorgfältig ausgewaschen ; Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und auf Arginin verarbeitet.

Der argininfreie Silberniederschlag wurde dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser verrieben, mit

Schwefelwasserstoff zerlegt, die Schwefelsäure mit Baryt und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt; dann wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 15 %iger Silbernitratlösung, der etwas Salpetersäure beigefügt war, aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen der ungelöst zurückbleibenden Menge mit Wasser, wurde aus dem Filtrat Histidinsilber durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter ammoniakalischer Silberlösung ausgefällt, abfiltriert, ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet und gewogen. Erhalten wurden 2,8472, Silbersalz.

0,3826 g gaben, bei 100° getrocknet,
0,2125 g Ag.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4Ag_2 + H_2O$:
55,54 % Ag	55,76 % Ag.

Arginin.

Das Filtrat vom Histidinsilber wurde mit gepulvertem Ätzbaryt gesättigt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Barytwasser angerieben, und bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion (Diphenylamin) ausgewaschen. Nach Zerlegung desselben in schwefelsaurer Suspension mit Schwefelwasserstoff wurde das Schwefelsilber abfiltriert, ausgekocht und heiß ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, durch Baryt die Schwefelsäure, durch Einleiten von Kohlensäure der überschüssige Baryt ausgefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft,

mit Salpetersäure versetzt, mit Kupferoxydhydrat vermischt, abfiltriert, auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft und im Exciccator über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

0,4000 g Substanz verloren bei 103° 0,0364 g H_2O
0,4000 g Substanz gaben 0,0548 g CuO.

Gefunden :	Berechnet für Argininkupfernitrat, $[C_6H_{14}N_4O_2]_2Cu(NO_3)_2 + 3\ H_2O$:
9,10 % H_2O	9,15 % H_2O
10,92 % Cu	10,77 % Cu.

Lysin.

Das Filtrat vom Barytsilberniederschlage wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit, abfiltriert, heiß ausgewaschen, auf ca. 500 cm^3 eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, bis der Prozentgehalt an freier Schwefelsäure 5 % betrug, und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, wobei die Fällung als beendet angesehen wurde, wenn die vom Phosphorwolframsäureniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Phosphorwolframsäure nach 10 Sekunden klar blieb [1].

[1] Nach E. Schulze u. Winterstein (Zeitschrift f. physiol. Chemie **33**, 574) ist Phenylalanin ebenfalls durch Phosphorwolframsäure fällbar; jedoch ist der Niederschlag im Überschusse des Fällungsmittels leicht löslich. Da die Fällung des Lysins ebenso

Der Phosphorwolframsäureniederschlag wurde mit Baryt verrieben, mit Wasser versetzt, aufgekocht, die unlöslichen Baryumverbindungen abfiltriert, ausgekocht und mit verdünntem Barytwasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt, der größte Teil des Baryts wurde durch Kohlensäure entfernt, fast zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, nochmals Kohlensäure eingeleitet, aufgekocht, das Baryumkarbonat abfiltriert und das Filtrat auf 200 cm^3 eingedampft.

Zweimal je 20 cm^3 dieser Lösung, nach Kjeldahl verbrannt, neutralisierten 26,2 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, welches Resultat als Lysinstickstoff in Anrechnung gebracht wurde. Der Rest wurde eingedampft, mit Alkohol verrührt, von einem geringen Niederschlage abfiltriert, mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, wobei ein Überschuß sorgfältig vermieden wurde. Der nach 3-stündigem Stehen abfiltrierte Niederschlag wurde mit Ätheralkohol ausgewaschen und das Lysinpikrat zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Die Analyse ergab die auf Lysinpikrat stimmenden Werte:

0,2146 g gaben
0,304 g CO_2 und
0,0988 g H_2O.

wie die des Arginins nur bei einem Überschusse von Phosphorwolframsäure annähernd quantitativ ist, so ist keine, oder wenigstens nur eine geringe Ausfällung von Phenylalanin zu befürchten, welches auch später aus dem Filtrate vom Lysinniederschlage isoliert wurde.

0,2000 g entwickelten
33,5 cm^3 N bei
750 mm und 16°.

Gefunden :	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O_2.C_6H_2[NO_2]_3OH$:
38,54 % C	38,40 % C
4,60 % H	4,53 % H
19,26 % N	18,66 % N.

Bestimmung der Aminosäuren.

Das Filtrat vom phosphorwolframsauren Lysin wurde zur Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure mit Baryt bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit heißem Barytwasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt, mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. In dem erhaltenen Krystallbrei wurden durch Auskochen mit absolutem Alkohol die salzsauren Aminosäuren vom Chlorbaryum getrennt, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Rückstand mit kalter, rauchender Salzsäure behandelt, das ungelöst Zurückgebliebene auf einem Asbestfilter abfiltriert und mit rauchender Salzsäure nachgewaschen. In konzentrierter Salzsäure sind die Chlorhydrate des Tyrosins, Phenylalanins und der Glutaminsäure unlöslich, während die des Leucins, der Aminovaleriansäure und Asparaginsäure leicht löslich sind.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde in

Wasser gelöst, mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd versetzt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltriert und im Filtrate das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die filtrierte Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft, die Krystalle mit absolutem Alkohol verrieben, auf dem Wasserbade angewärmt und vorsichtig mit konzentrierter alkoholischer Ammoniaklösung versetzt. Tyrosin, als in alkoholischem Ammoniak unlöslich, bleibt zurück, während Phenylalanin und Glutaminsäure in Lösung gehen. Der unlösliche Rückstand wurde mit alkoholischem Ammoniak ausgewaschen in Wasser unter Zufügung von Ammoniak gelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Erhalten wurden 5,65 g Substanz, welche, aus heißem Wasser wiederholt umkrystallisiert, sich durch qualitative Reaktionen sowie durch die Analyse als

Tyrosin

auswiesen.

Reaktionen:

1. Die heiße wäßrige Lösung färbte sich mit Millon's Reagens dunkelrot und gab beim Erkalten einen roten Niederschlag.

2. Einige Kryställchen wurden in 1 cm^3 Wasser gelöst, ein Tropfen 0,5 %iges Furfurolwasser zugegeben und unter Mischen 1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure zufließen gelassen, wobei sich die Flüssigkeit schwach rosa färbte.

3. Etwas Substanz wurde mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, die

entstandene schwach rötlich gefärbte Lösung in der Wärme und unter Zusatz von Wasser mit Baryumkarbonat gesättigt und das neutrale Filtrat in der Kälte mit Eisenchlorid versetzt, wobei eine schön violette Färbung auftrat.

4. Der Schmelzpunkt ist bei 288–294° unscharf.

0,2005 g Substanz gaben
0,4420 g CO_2 und
0,1114 g H_2O.
0,3150 g Substanz, nach Kjeldahl's Vorschrift verbrannt, neutralisierten 17,6 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

Gefunden :	Berechnet für $C_9H_{11}NO_3$:
60,11 % C	59,66 % C
6,12 % H	6,07 % H
7,82 % N	7,73 % N.

Phenylalanin.

Die erhaltene ammoniakalische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure im Überschuß eingedampft, mit viel rauchender Salzsäure versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltiert, im Exsiccator über Ätzkali getrocknet und gewogen; erhalten wurden 7,418 g Substanz, Phenylalanin- und Glutaminsäurechlorhydrat.

0,1250 g Substanz gaben
0,0943 g AgCl, entsprechend
19,12 % HCl.

Die Substanz wurde in bekannter Weise vom Chlor befreit, fraktioniert krystallisiert, von den erhaltenen drei Fraktionen die beiden ersten vereinigt, mit 30 %-igem Alkohol ausgezogen und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 261°. Zur Identifizierung des Phenylalanins wurden folgende qualitative Reaktionen angestellt:

1. Im Reagensglase vorsichtig erhitzt, zersetzte sich die Substanz teilweise, während der andere Teil sich unzersetzt verflüchtigte und sich an den kälteren Rohrwandungen als wolliges Sublimat ansetzte.

2. Mit Millons Reagens wurde keine Rotfärbung erhalten: Abwesenheit von Tyrosin.

3. 1,5 g Substanz wurden mit 4 Teilen Kaliumchromat und 8 Vol.-Teilen dreifach verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht, wobei nach halbstündigem Kochen der charakterische Geruch nach Phenylacetaldehyd auftrat. Zur Oxydation des Aldehyds zur Benzoësäure wurde noch weitere zwei und eine halbe Stunde erhitzt und dann zur Krystallisation erkalten gelassen. Nach Verlauf von 48 Stunden schied sich Benzoësäure aus, die durch folgende Reaktionen nachgewiesen werden konnte:

a) Beim Erhitzen im Glasröhrchen schmolzen die Krystalle und verflüchtigten sich unter Bildung von stark zum Husten reizenden Dämpfen.

b) In der mit Natriumcarbonat neutralisierten Lösung entstand auf Zusatz von Eisenchlorid

ein fleischfarbener Niederschlag von Eisenbenzoat, in Alkohol unlöslich.

c) Silbernitrat gab in der Lösung des Ammoniaksalzes einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen löste, beim Erkalten wieder auftrat und in Alkohol unlöslich war [1].

Die Identität der Substanz mit Phenylalanin ist durch die angestellten Reaktionen nachgewiesen.

Glutaminsäure.

Die Mutterlauge der drei Fraktionen wurde heiß mit Kupfercarbonat gesättigt, vom überschüssigen Kupfercarbonat abfiltriert und erkalten gelassen. Die nach 3-tägigem Stehen über Schwefelsäure erhaltenen Krystalle wurden mit Alkokol behandelt, mehrere Male umkrystallisiert und analysiert; dieselben dürften als glutaminsaures Kupferoxyd anzusprechen sein.

0,4000 g lufttrockener Substanz gaben
0,1208 g CuO.

Gefunden :	Berechnet für $C_5H_7NO_4 + 2\,{}^1/_2\,H_2O$:
24,09 % Cu	24,66 % Cu.

Vielleicht lassen sich Phenylaminopropionsäure und Glutaminsäure besser durch Bleiessig und Ammoniak trennen, da die Glutaminsäure hierbei keine

[1] C. Liebermann, B. **35**, 1094.

Abscheidung eines Bleisalzes giebt; jedoch konnten vorderhand wegen Mangel an reinen Substanzen keine Versuche in dieser Richtung angestellt werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Phenylaminopropionsäure und Glutaminsäure wurde die indirekte Analyse herangezogen und das Gemisch der Chlorhydrate derselben analysiert.

x = Glutaminsäure = 149
y = Phenylalanin = 165.

Glutaminsäurechlorhydrat + Phenylalaninchlorhydrat = a
HCl = b
x + y = a—b

$$\frac{36{,}5\,x}{149} + \frac{36{,}5}{165} = b$$

$$36{,}5\,x = \left[5{,}994 - \frac{36{,}5}{165}\right] 149$$

$$x = \frac{\left[5{,}994 - \frac{36{,}5}{165}\right] 149}{36{,}5}$$

a = 7,418 g
b = 5,994 g
1,416 g
x = 4,044 g Glutaminsäure,
y = 1,950 g Phenylalanin.

Die von den in rauchender Salzsäure unlöslichen Chlorhydraten abfiltierte Lösung wurde zur Trockne verdampft, das Chlor in bekannter Weise (Seite 84) eliminiert, die silberfreie Lösung zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die siedend heiße Lösung mit Kupferoxydhydrat gesättigt, vom überschüssigen Kupferoxyd abfiltiert und erkalten gelassen. Da

Leucin und Asparaginsäure durch Kupferoxydhydrat gefällt werden, Aminovaleriansäure dagegen nicht, so ist im Filtrat nach

Aminovaleriansäure

zu suchen.

Der nach mehrstündigem Stehen der Lösung erhaltene Niederschlag wurde abfiltiert, das Filtrat mit H_2S entkupfert und nach dem Abfiltieren des Schwefelkupfers zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes auf dem Wasserbade eingedampft. Nun wurde nochmals mit Kupferoxydhydrat in der Hitze gesättigt, die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit den zuerst erhaltenen vereinigt, die Lösung in der beschriebenen Art entkupfert, zur Krystallisation eingedampft, mit kaltem 22 %-igem Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus heißem Alkohol von derselben Stärke umkrystallisiert. Erhalten wurden 1,211 g, deren Analyse die auf Aminovaleriansäure stimmenden Weite ergab.

0,4250 g, nach Kjeldahls' Vorschrift verbrannt, neutralisierten
36,5 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 153 und 156°, unscharf.

Gefunden :	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$:
12,02 % N	11,98 % N.

Leucin.

Die ausgeschiedenen Kupfersalze wurden in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst, entkupfert, das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes eingedampft, erkalten gelassen und in der Kälte vorsichtig, unter Vermeidung eines Überschusses mit Mercurisulfat versetzt, so lange noch ein Niederschlag von asparaginsaurem Quecksilberoxyd entstand. Derselbe wurde mit ausgekochtem, eiskalten Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt, mittels Baryt genau die Schwefelsäure und mittels Schwefelwasserstoff das Quecksilber entfernt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt und Schwefelquecksilber wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand 2 Mal aus 90 %-igem Alkohol umkrystallisiert, im Vacuumschrank getrocknet und gewogen; erhalten wurden 11,128 g Substanz. Ein aliquoter Teil wurde in bekannter Weise in das Kupfersalz übergeführt, welches nach 2-stündigem Trocknen bei 120° analysiert wurde und sich als Leucinkupfer auswies.

0,4000 g Substanz gaben
0,0990 g CuO.

Gefunden :	Berechnet für $[C_6H_{12}NO_2]_2$ Cu :
19,74 % Cu	19,63 % Cu.

Asparaginsäure.

Das ausgeschiedene asparaginsaure Quecksilber, welches sich schon geschwärzt hatte, wurde in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrierte Lösung mit Strontiumcarbonat gekocht, vom ungelösten Carbonat abfiltriert, eingedampft und mit einer neutralen Lösung von Kupferacetat versetzt; nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Salz abfiltriert. Erhalten wurden 18,950 g Kupfersalz, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser lufttrocken analysiert wurden.

0,4000 g Substanz gaben
0,1159 g CuO.

Gefunden :	Berechnet für $C_4H_5CuNO_4 + 4\frac{1}{2}$ HO :
23,0 % Cu	22,91 % Cu.

Die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Werte für Stickstoff und Aminosäuren sind aus den erhaltenen freien Säuren, bez. deren Salzen berechnet.

Zusammenstellung der Resultate.

Die Flüssigkeit enthielt ursprünglich auf
2 Liter : = 12,4602 g N
nach d. Behandlung mit $Ba(OH)_2$ = 11,4576 g N
MgO = 9,8238 g N
MgO und $Ba(OH)_2$ = 9,4640 g N
Ag_2SO_4 u. $Ba(OH)_2$ = 8,1900 g N
Phosphorwolframsäure = 7,8232 g N

entsprechend
1,0026 g Huminstickstoff I
1,6338 g Ammoniakstickstoff
0,3598 g Huminstickstoff II
1,2740 g Arginin- und Histidinstickstoff
0,3668 g Lysinstickstoff.

Die Spaltung des Rübeneiweifs führte zu

1,795 %	Huminstickstoff		
2,158 »	Ammoniakstickstoff	= 2,62 %	Ammoniak
1,2746 »	Arginin- »	= 3,964 »	Arginin
0,4084 »	Histidin- »	= 1,507 »	Histidin
0,4840 »	Lysin- »	= 2,522 »	Lysin
0,191 »	Aminovaleriansäurestickstoff	= 1,600 »	Aminovaleriansäure
1,569 »	Leucinstickstoff	= 14,700 »	Leucin
1,274 »	Asparaginsäurestickstoff	= 12,070 »	Asparaginsäure
0,508 »	Glutaminsäurestickstoff	= 5,342 »	Glutaminsäure
0,218 »	Phenylalaninstickst.	= 2,574 »	Phenylalanin
0,577 »	Tyrosinstickstoff	= 7,469 »	Tyrosin
10,474 %		54,363 %.	
63,6 % des Stickstoffs.		54,36 % der Substanz.	

Verteilung auf 100 Stickstoff.

8,04	%	Huminstickstoff I
13,11	»	Ammoniakstickstoff
2,88	»	Humin- » II
7,74	»	Arginin- »
2,48	»	Histidin- »
2,94	»	Lysin- »
9,59	»	Leucin- »
1,16	»	Aminovaleriansäurestickstoff
7,64	»	Asparaginsäure- »
3,08	»	Glutaminsäure- »
1,32	»	Phenylalanin- »
3,50	»	Tyrosin- »
63,60	%	

Lebenslauf.

Harry Waldemar Bresler, geboren am 4. Febr. 1872 zu Neumarkt (Schlesien) als ältester Sohn des Brennereibesitzers Paul Bresler, evangelischen Glaubensbekenntnisses, erhielt seine Vorbildung im Realgymnasium am Zwinger zu Breslau und studierte dann von 1891-1895 in Breslau, Erlangen und Halle Naturwissenschaften, speziell Chemie.

Nach längerer Tätigkeit in der chemischen Technik widmete er sich vom S.-S. 1902 ab wieder dem Studium der Chemie in Basel, Bern und Freiburg (Schweiz), woselbst er am 5. März 1904 das Doktorexamen auf Grund der vorstehenden Dissertation mit der Note magna cum laude bestand.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.